



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y
Geográfica

Unidad de Posgrado

**“Síntesis, caracterización y aplicación de
nanopartículas de hierro, en la remoción de HTPs en
suelos y aguas de la provincia de Francisco de Orellana
– Ecuador”**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctora en Ciencias
Ambientales

AUTOR

Erika Sofia MURGUEITIO HERRERA

ASESOR

Oscar TINOCO GÓMEZ

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Murgueitio, E. (2018). *“Síntesis, caracterización y aplicación de nanopartículas de hierro, en la remoción de HTPs en suelos y aguas de la provincia de Francisco de Orellana – Ecuador”*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica / Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú, Decana de América

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA

UNIDAD DE POSGRADO



28 P. R.
283 P. A.

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos-Lima, a los veintiún días del mes de agosto del 2018, siendo las 11:00 horas, se reúnen los suscritos miembros del JURADO EXAMINADOR DE TESIS, nombrado mediante Dictamen N.º 499/UPG-FIGMMG/2018 del 13 de agosto del 2018, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

TÍTULO

«SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO, EN LA REMOCIÓN DE HTPs EN SUELOS Y AGUAS DE LA PROVINCIA DE FRANCISCO DE ORELLANA- ECUADOR»

Que, presenta la Mag. ERIKA SOFIA MURGUEITIO HERRERA, para optar el GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES.

El secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N.º 07615-FIGMMG-2014 del 23 de octubre del 2014, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento de los Estudios de Doctorado».

Luego de la Sustentación de la Tesis, los miembros del Jurado Examinador procedieron a aplicar la escala descrita en el Art. 61 del precitado Reglamento, correspondiéndole a la graduando la siguiente calificación:


Muy bueno (18)

Habiendo sido aprobada la sustentación de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el GRADO ACADÉMICO DE DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES a la Mag. ERIKA SOFIA MURGUEITIO HERRERA.


Siendo las 12:00 horas, se dio por concluido al acto académico


DR. ÁNGEL GUILLERMO BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ
Presidente


DR. JUAN-MANUEL CEVALLOS AMPUERO
Secretario


DR. JHONNY WILFREDO VALVERDE FLORES
Miembro


DR. RUBÉN GILBERTO RODRÍGUEZ FLORES
Miembro


DR. OSCAR RAFAEL TINOCO GÓMEZ
Asesor

DEDICATORIA

A mi Dios todopoderoso, a mis padres José Miguel Murgueitio Nicolalde y Martha Clemencia Herrera Romero, por todo su amor, confianza, por apoyarme en todo momento de mi vida, por ser mi ejemplo, porque todo lo que soy se los debo a ellos: a mis padres!!!. Por cuidar de mi y mis hijitos cuando estuve lejos, por darme ánimo y decirme todo va a salir bien y si!!! Todo fue excelente!!!

Para toda mi familia puntal de mi vida y por darme tanto amor.

AGRADECIMIENTO

- A la Universidad de la Fuerzas Armadas –ESPE, por darme la beca y la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado.
- A mi Director de tesis en Ecuador y mentor: Ing. Luis Cumbal PhD, por su confianza, apoyo incondicional, por enseñarme que la excelencia científica se alcanza únicamente con dedicación y mucho esfuerzo.
- A mi asesor de Tesis: Dr. Oscar Tinoco, por su aporte científico en esta investigación y por su valiosa amistad que me brindó en este doctorado.
- A MSc. José Landívar por su amistad y apoyo incondicional en este doctorado.
- A Blanquita Chávez por su verdadera amistad y consejos a lo largo de estos años.
- A mis colaboradores: Evelín Cumbajín, Mayrita Abril, Andy Vaca , Cary Stael , Eddie Avilés, Lorena Caiza, Rafael Zurita, Renato Naranjo y Christian Noroña.

RESUMEN

Esta investigación describe una síntesis verde para la producción de nanopartículas de hierro cero valente (nZVIs). En la fabricación de las nanopartículas se utilizaron extractos de cereza capulí (*Prunus serotina*) y mortiño (*Vaccinium floribundum*) como agentes reductores y estabilizantes. Las nanopartículas se caracterizaron mediante técnicas dispersión dinámica de luz (DDL), Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-VIS), Microscopía de Transmisión Electrónica (MET), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Las nanopartículas de hierro cero valente preparadas con mortiño (vZVI), se utilizaron para evaluar la eliminación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTPs) en agua y suelo en pruebas en lotes. La cinética de remoción de HTPs en suelos, se realizó utilizando relación 1 gramo de suelo:1 mililitro de nanopartículas vZVI (0,1MFe) durante 40h. Adicionalmente, se realizaron ensayos en columnas empacadas con arena de río contaminada con ~10000 ppm de HTPs. En estos ensayos se transfirieron soluciones de nanopartículas vZVI durante 36 horas a un flujo de 5 mL/min, utilizando diferentes proporciones gramos de suelo: mililitros de nanopartículas (1:0,5; 1:1; 1:2). Finalmente, usando el programa Visual ModFlow Pro-Model Muse, se modeló la formación de la pluma de contaminación en el prototipo de acuífero confinado luego de la inyección de HTPs a través de dos pozos. Posteriormente, se liberó nanopartículas (vZVI) en el acuífero a través de pozos de inyección y se estimó el flujo, transporte y degradación de los contaminantes durante 100 días.

Las nanopartículas de hierro sintetizadas con extracto de mortiño (*V. floribundum*) tuvieron un diámetro de 13,2 nm analizadas con DDL y MET, mientras que el diámetro de las nZVI preparadas con extracto capulí (*P. serotina*) fue de 11,9 nm. Luego de la optimización del protocolo de preparación de las nanopartículas, se obtuvo 54% de nanopartículas con un

diámetro en el intervalo de 5-10 nm. Los estudios UV-Vis de las nanopartículas preparadas con el extracto de mortiño (*V. floribundum*) y diámetros entre 5.8 y 10 nm, indican que el pico con la máxima absorbancia corresponde a la excitación de los plasmones de superficie y ocurre a una longitud de onda de 205 nm (región infrarroja). Por otro lado, los espectros DRX de las nanopartículas muestran picos que se asocian con hematita y hierro cero valente, siendo la concentración de Fe(0) del 5% y del 24% para protocolo con capulí y mortiño, respectivamente. Los espectros de FTIR muestran grupos funcionales comunes en nanopartículas y en los extractos de frutas, aunque existe un pequeño desplazamiento de la longitud de onda en los espectros de las nanopartículas. Los picos corresponden a los polifenoles que son los componentes clave para la síntesis de las nanopartículas.

En las pruebas en lotes para remover HTPs desde agua, utilizando nanopartículas vZVI con 24% de hierro, los porcentajes de remoción estimados son 85.94% ($C_{HTPs,i} = 9.32 \text{ mg/L}$) y 88.34% ($C_{HTPs,i} = 94.20 \text{ mg/L}$). En cambio para suelos la remoción fue de 81.90% ($C_{HTPs,i} = 5000 \text{ mg/kg}$) y 24,6% ($C_{HTPs,i} = 1284 \text{ mg/kg}$). La cinética de remoción de HTPs, se completó en 40h con una remoción de 36.61% ($C_{HTPs,i} = 304.26 \text{ mg/kg}$) y 81.76% ($C_{HTPs,i} = 5100 \text{ mg/kg}$) y los datos se ajustaron a una cinética de orden cero y de primer orden, en ese orden. Con las columnas en lecho fijo se logró mayor degradación de los hidrocarburos de petróleo: 86.20% para $C_{HTPs,i} = 10000 \text{ mg/kg}$, 89.76% para $C_{HTPs,i} = 5000 \text{ mg/kg}$ y 39.18 % para $C_{HTPs,i} = 1000 \text{ mg/kg}$. Se nota que la remoción es mas eficiente cuando el suelo tiene mayores concentraciones de HTPs.

Por otra parte, en los ensayos de remoción de petróleo utilizando el prototipo de acuífero confinado, se obtuvo una máxima remoción de 87%. Los mecanismos de remoción de HTPs se cree que están asociados con la interfase suelo-agua-hierro, iniciados con la reacción Fenton. Finalmente, se observó una nítida pluma de contaminación en el acuífero al modelarse el

destino y el transporte del HTPs utilizando el programa Visual ModFlow Pro-Model Muse. Además, con este mismo programa se pudo observar la extinción de la pluma después de la liberación de las nanopartículas a través de los pozos de inyección. En este contexto, los resultados sugieren que las nanopartículas vZVI podrían ser una tecnología prometedora para limpiar los suelos y aguas contaminados con HTPs.

ABSTRACT

This research describes a green synthesis for the production of zero-valent iron nanoparticles (nZVIs). In the manufacture of the nanoparticles extracts of cherry capulí (*Prunus serotina*) and mortiño (*Vaccinium floribundum*) were used as reducing and stabilizing agents. The as-prepared nanoparticles were characterized by Dynamic Light Scattering (DDL), Visible Ultraviolet Spectroscopy (UV-Vis), Electron Transmission Microscopy (MET), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR). Zero-valent iron nanoparticles synthesized with mortiño extract (vZVI), were used to evaluate the elimination of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) from water and soil in batch tests. The removal kinetics of TPHs in soils was carried out using a ratio of 1 gram of soil:1 milliliter of vZVI nanoparticles (0.1MFe) during 40h. Additionally, fixed-bed columns packed with river sand contaminated with ~ 10000 ppm of TPHs were carried out. In these tests vZVI nanoparticles solutions were transferred during 36 hours at a flow rate of 5 mL/min, using ratios, grams of soil:milliliters of nanoparticles (1:0.5, 1:1, 1:2). Finally, using the Visual ModFlow Pro-Model Muse software, the formation of the pollution plume in the aquifer prototype was modeled after the injection of TPHs through two wells. Subsequently, vZVI nanoparticles were released into the aquifer through the injection wells and it was estimated flux, transport and degradation of the contaminants during 100 days.

Iron nanoparticles synthesized with mortiño extract (*V. floribundum*) had a diameter of 13.2 nm analyzed with DDL and MET, while the diameter of the nZVI prepared with extract capulí (*P. serotina*) was 11.9 nm. Thereafter, the optimization of nanoparticles preparation protocol, it was obtained 54% of the nanoparticles with a diameter in the range of 5-10 nm. UV-Vis studies of nanoparticles prepared with the mortiño extract (*V. floribundum*) and diameters between 5.8 and 10 nm, show that the peak with the highest absorbance corresponds to the

surface plasmons excitation and occurs at a wavelength of 205 nm (infrared region). On the other hand, the DRX spectra of the nanoparticles show peaks that are associated with hematite and zero-valent iron, being the concentration of Fe (0) of 5% and 24% for the protocol using capulí and martiño, respectively. The FTIR spectra show similar functional groups for nanoparticles and for fruit extracts, although there is a small displacement of the wavelength in the spectra of the nanoparticles. The observed peaks are related to polyphenols, which are the key components for the synthesis of nanoparticles.

In batch tests for the removal of TPHs from water using vZVI nanoparticles with 24% iron, the calculated removal percentages are 85.94% ($C_{\text{THPs},i} = 9.32 \text{ mg/L}$) and 88.34% ($C_{\text{THPs},i} = 94.20 \text{ mg/L}$). While for soils the removal was 81.90% ($C_{\text{THPs},i} = 5000 \text{ mg/kg}$) and 24.6% ($C_{\text{THPs},i} = 1284 \text{ mg/kg}$). The removal kinetics for THPs was completed in 40h with a removal of 36.61% ($C_{\text{THPs},i} = 304.26 \text{ mg/kg}$) and 81.76% ($C_{\text{THPs},i} = 5100 \text{ mg/kg}$) and data were fitted to a zero order reaction and first order reaction, in that order. In the fixed-bed columns higher TPHs degradation was achieved: 86.20% for $C_{\text{THPs},i} = 10000 \text{ mg/kg}$, 89.76% for $C_{\text{THPs},i} = 5000 \text{ mg/kg}$ and 39.18% for $C_{\text{THPs},i} = 1000 \text{ mg/kg}$. It is noteworthy to see that the removal is more efficient when soil has higher concentrations of TPHs.

On the other hand, for oil removal tests using the confined aquifer prototype, it was achieved a maximum removal of 87%. It is believed that the mechanisms for removal of TPHs are associated to the interface soil-water-iron, trigger by the Fenton reaction. Finally, a clear pollution plume in the aquifer was observed when the fate and transport of the TPH was modeled using the Visual ModFlow Pro-Muse software. Also, using this software, the plume extinction was observed after the release of the nanoparticles through the injection wells.

In this context, results suggest that vZVI nanoparticles could be a promising technology to clean up soils and water contaminated with TPHs.

INDICE GENERAL

1.	CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	29
1.1	Situación problemática o realidad problemática	29
1.2	Descripción del área de estudio, ubicación temporal y espacial	34
1.3	Formulación del Problema	37
1.4	Problemas Específicos	37
1.5	Justificación teórica	37
1.6	Justificación Práctica	38
1.7	Objetivos de la Investigación	39
1.7.1	Objetivo General	39
1.7.2	Objetivos Específicos	39
2.	CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	39
2.1	Marco Filosófico o epistemológico de la investigación	40
2.2	Antecedentes de la investigación	42
2.3	Bases Teóricas	43
2.3.1	Petróleo	43
2.3.2	Hidrocarburos del petróleo	45
2.3.3	Hidrocarburos según su origen	46
2.3.4	Tipos de Hidrocarburos	47
a.	Hidrocarburos Alifáticos	48

	XI
b. Hidrocarburos Aromáticos.....	49
2.3.5 Contaminación de aguas y suelos por HTPs.....	51
Contaminación de acuíferos por petróleo	52
2.3.6 Tecnologías de remoción de contaminantes	54
a.Tecnologías tradicionales.....	56
b.Tecnologías innovadoras.	56
c.Tecnologías utilizadas en remediación de suelos y aguas subterráneas.	57
d.Tecnologías basadas en nanopartículas	60
d.1 Nanotecnología: aplicaciones para remediación ambiental	62
d.2 Nanopartículas	62
d.3 Nanopartículas de hierro en remediación ambiental.....	64
d.4 Nanopartículas de Fe(0) y Mecanismo Fenton	68
d.5 Nanopartículas de hierro como herramientas para remediación de suelos y aguas subterráneas.....	69
d.6 Nanopartículas sintetizadas con extractos frutas	71
d.6.1 <i>Vaccinium floribundum</i> (Mortíño)	72
d.6.2 <i>Prunus serotina</i> (Capulí).....	73
d.6.3 Polifenoles.....	73
2.4 Marco Conceptual o Glosario	75
3. CAPÍTULO 3 : METODOLOGÍA	77
3.1 Participantes.....	77

3.2	Zona de estudio	77
3.3	Período de Investigación.....	78
3.4	Diseño experimental y/o estadístico	78
3.5	Protocolos de obtención de extracto de frutal.....	80
	a.Extracto frutal Capulí.....	80
	b.Extracto frutal Mortiño	80
	Protocolo 1	80
	Protocolo 2	80
	Protocolo de Concentración Total de Polifenoles (CTP).....	81
	a.Diseño experimental de CTP, en el extracto de capulí	81
	b.Diseño experimental de CTP en el extracto mortiño.	82
	Determinación de la capacidad antioxidante método DPPH.	82
	Biosíntesis de nanopartículas.....	83
	Protocolo Biosíntesis de nanopartículas Fe ⁰ mediante los extractos de capulí (<i>Prunus serotina</i>) y mortiño (<i>Vaccinium floribundum</i>)	83
3.6	Caracterización de las nanopartículas	84
	a.Distribución del tamaño de partícula	84
	b.Análisis de Espectroscopia Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).....	87
	c.Caracterización del tamaño de partícula mediante microscopia electrónica de transmisión (MET)	88

d.Determinación de la esfericidad, grado de circularidad, esfericidad circular inscrita, redondez

88

e.Análisis de difracción de rayos X89

f.Análisis de Espectroscopia UV-Vis.90

3.7 Remoción de HTPs y análisis mediante cromatografía de gases.....90

Especificaciones de la cromatografía de gases91

Elaboración de la curva de calibración (contaminante Petróleo 22° API).....92

3.7.1 Remoción de HTPs en suelos y aguas utilizando nanopartículas de Fe°93

a.Experimentos en lotes con aguas contaminadas.93

b.Experimentos en lotes con suelos contaminados93

c.Estudios de cinética de remoción de HTPs en suelos contaminados94

d.Experimentos en Columnas de lecho fijo.95

3.7.2 Construcción de un prototipo de un acuífero96

Contaminación del acuífero con petróleo98

4. CAPÍTULO 4 :RESULTADOS Y DISCUSIÓN 104

4.1 Contenido Total de Polifenoles (CTP) de extractos 104

a. Determinacion de CTP en Capulí por el método de Folin-Ciocalteu. 104

b.Determinacion de CTP en mortiño por el método de Folin-Ciocalteu. 106

•Protocolo 1..... 106

• Protocolo 2..... 107

4.2 Capacidad antioxidante 109

a.Extracto de Capulí.....	109
b.Extracto de Mortiño	109
4.2 Caracterización de nanopartículas	109
a.Análisis de la distribución de diámetro de las nanopartículas con Dispersión Dinámica de Luz (DDL)109	
b.Análisis de la síntesis verde de nanopartículas con Espectroscopia UV-VIS	111
c.Análisis del tamaño de las nanopartículas con Microscopia de Transmisión de Electrones	
118	
c.1 Nanopartículas de Fe(0) con P. serotina (pZVI)	118
c.1.1 pZVI (0.001 M FeCl ₃).....	118
c.1.2 pZVI (0.1 M FeCl ₃).....	122
c.1.3 pZVI (0.5 M FeCl ₃).....	126
c.1.4 Relaciones estequiométricas entre P. serotina y solución de 0.5M FeCl ₃ , para síntesis de pZVI. 129	
c.2 Nanopartículas de Fe (0) con V. Floribundum (vZVI)	129
c.2.1 vZVI (0.001M FeCl ₃).....	129
c.2.2 vZVI (0.1M FeCl ₃).....	132
c.3 Presencia de nZVI en relación a la concentración Molar de FeCl ₃	136
d.Análisis de la estructura mineral de las nanopartículas con Difracción de Rayos X (DRX)	

e. Análisis de los enlaces que participan en la síntesis de nanopartículas con Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR)	142
f. Remoción de HTPs con nanopartículas vZVI, en pruebas en lotes.....	148
f.1 Remoción de HTPs en aguas contaminadas	148
f.2 Remoción de HTPs en suelo contaminado en pruebas en lotes.	151
g. Cinética de remoción de HTPs con nanopartículas vZVI(0.1MFe) al suelo contaminado en pruebas en lotes.....	155
h. Aplicación de las nanopartículas a suelos contaminados con HTPs empacados en columnas de lecho fijo.....	157
i. Modelación de derrame de petróleo en acuíferos confinados.....	164
j. Aplicación de las nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en acuífero confinado..	168
k. Comparación: similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas para la reducción de HTPs con otros métodos de remoción.	171
5 CAPÍTULO 5 : ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	174
5.1 Análisis estadístico de CTP de extractos	174
a. Capulí, con los protocolos de obtención de extracto de frutal	174
b. Mortiño, con los protocolos de obtención de extracto de frutal	175
Caracterización de nanopartículas	179
5.1.1 Microscopia de transmisión de electrones	179
5.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	185

5.2	Aplicación de las nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en columnas de lecho fijo	186
-----	--	-----

CAPITULO VI : CONCLUSIONES	190
----------------------------------	-----

6.1	Problema General.....	190
-----	-----------------------	-----

6.2	Problema Específicos.....	190
-----	---------------------------	-----

7. CAPITULO VII :RECOMENDACIONES	198
--	-----

ANEXOS	228
--------------	-----

Anexo 1 Reportes- DDL	228
-----------------------------	-----

Anexo 2 Difractogramas- Difracción de Rayos X.....	233
--	-----

Anexo 3 Caracterizacion de Crudo Sacha Central.....	257
---	-----

Anexo 4 Caracterización del suelo. Informes de Resultados Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos de Materiales Politécnica Nacional	259
---	-----

Anexo 5 Cromatogramas	262
-----------------------------	-----

Anexo 6. Informes de Resultados Laboratorio Lassa	276
---	-----

Anexo 7. Informes de Resultados Laboratorio Gruntec	285
---	-----

Anexo 8. Informes de Resultados Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos Carrera Ing.Civil UFA-ESPE.....	288
--	-----

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura 1. Mapa del Ecuador con explotación del petróleo. Fuente. (Santacruz, 2012)</u>	<u>30</u>
<u>Figura 2. Ubicación Geográfica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, campus Sangolquí. Fuente: Google Earth, Fecha de la imagen: 16/12/2012 Digital Globe.....</u>	<u>34</u>
<u>Figura 3. Ubicación Geográfica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, campus Sangolquí. Fuente : Caiza 2016.....</u>	<u>35</u>
<u>Figura 4. Origen del Petróleo. Fuente (Laboratorio de Ciencias Altazor, 2017).....</u>	<u>43</u>
<u>Figura 5. Clasificación de petróleo. Fuente (Laboratorio de Ciencias Altazor, 2017)</u>	<u>44</u>
<u>Figura 6. Modelo núcleo-revestimiento nanopartículas de hierro cero valente. Fuente. (Li , Elliott, & Zhang, 2006).....</u>	<u>63</u>
<u>Figura 7. Esquema propuesto de reacciones para intermedios reactivos formados por peróxido de hidrógeno cuando es catalizado por especies de hierro soluble . Fuente (Villacreces, 2013)</u>	<u>68</u>
<u>Figura 8. Principales grupos de polifenoles de los alimentos. Fuente (Tomás-Barberán, 2003)</u>	<u>73</u>
<u>Figura 9. Diagrama de Flujo de Investigación Experimental. Fuente (Gutierrez 2014; Allende 2002)</u>	<u>78</u>
<u>Figura 10. Rotavapor Marca Buchi 850 y extracto de Vaccinium floribundum. Autor. Murgueitio 2015.....</u>	<u>80</u>
<u>Figura 11. Analizador de partículas submicrónicas Horiba LB-550. Fuente. Autor 2014</u>	<u>85</u>
<u>Figura 12. Análisis para la determinación de la esfericidad, grado de circularidad, esfericidad circular inscrita, redondez.</u>	<u>88</u>
<u>Figura 13. Sonicador para ensayos en lotes . Autor: Murgueitio 2017.....</u>	<u>93</u>

<u>Figura 14. Agitador orbital para ensayos en lotes. Autor: Murgueitio 2014</u>	94
<u>Figura 15. Aplicación de las nanopartículas nZVI(0.1MFe) al suelo contaminado en columnas de lecho fijo. Autor: Murgueitio&Zurita 2017</u>	96
<u>Figura 16. Prototipo de acuífero a nivel de laboratorio. Autor: Murgueitio&Zurita 2017</u>	97
<u>Figura 17. Derrame de petróleo en un prototipo en dos dimensiones de un acuífero confinado. Autor: Murgueitio&Zurita 2017</u>	98
<u>Figura 18. Prototipo de acuífero, contaminado con petróleo 22° API, en diferentes días de contaminación: a) 2, b)10, c)20, d)30, e)45, f)60 Fuente: (Zurita R, Cumbal , & Murgueitio , 2017)</u>	100
<u>Figura 19. Distribución del diámetro de las nanopartículas de nZVI (0.001 M FeCl₃; V.floribundum ; relación 10:1)</u>	110
<u>Figura 20. Distribución del tamaño de las nanopartículas de nZVI (0.001 M FeCl₃; P. serotina ; relación 10:1)</u>	110
<u>Figura 21. Tamaño de estándar de 20 nm.</u>	111
<u>Figura 22. Espectros de Absorbancia vs. Longitud de onda (nm) de nZVI (0.1 M FeCl₃; P. serotina ; relación 10:1)</u>	114
<u>Figura 23. Estabilidad de nZVI (0.1 M FeCl₃; P. serotina ; relación 10:1) . Espectro de Absorbancia vs. Longitud de onda (nm). Fuente: Murgueitio&Cumbajín 2016</u>	115
<u>Figura 24. Espectro de absorbancia de nZVI (0.001 M FeCl₃; V.floribundum ; relación 2:1) Absorbancia vs. Longitud de onda (nm). Autor: Murgueitio 2017</u>	116
<u>Figura 25. Espectro de absorbancia de nZVI (0.001 M FeCl₃; V.floribundum ; relación 2:1) Absorbancia vs. Longitud de onda (nm). Autor: Murgueitio 2017</u>	117
<u>Figura 26. Día 1. Microfotografías MET de pZVI (0.001 M FeCl₃, resolución de 20 nm: a) diámetro aprox 42 nm, b) aprox 51nm</u>	119

<i>Figura 27 . Día 3. Microfotografía MET de pZVI (0.001 M FeCl₃). Escala: 50nm y amplificación de un sector con resolución de 20nm.</i>	120
<i>Figura 28. Día 4. Microfotografía MET de pZVI (0.001 M FeCl₃). Escala: 50nm y amplificación de un sector con resolución de 20nm.</i>	120
<i>Figura 29. Microfotografía MET de pZVI (0.1 M FeCl₃). a) nanopartículas con materia orgánica, b) nanopartículas después de la filtración.</i>	122
<i>Figura 30. Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.1 M FeCl₃), parte central. Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</i>	123
<i>Figura 31. pZVI (0.1 M FeCl₃), posición superior izquierda resolución 50 nm.</i>	123
<i>Figura 32 . Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.1 M FeCl₃), alineadas en forma horizontal. Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</i>	124
<i>Figura 33. Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.1 M FeCl₃), de diferentes forma y tamaño. Fuente. : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015...</i>	125
<i>Figura 34. Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.5 M FeCl₃). Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</i>	127
<i>Figura 35 . Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.5 M FeCl₃); a&b) resolución de 20 nm , b) 100 nm.</i>	128
<i>Figura 36 . Microfotografía tomadas en el MET de vZVI (0.001 M FeCl₃). Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015.</i>	130
<i>Figura 37. vZVI (0.001 M FeCl₃). Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</i>	131
<i>Figura 38 .Microfotografía tomadas en el MET de vZVI (0.1 M FeCl₃). Fuente. : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</i>	133

<u>Figura 39. Tiempo 1h:30 min, vZVI FeCl₃ 0,1 M . Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</u>	133
<u>Figura 40. pZVI FeCl₃ 0,1 M con V.floribundum. Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA ESPE 2015</u>	134
<u>Figura 41 . DRX de nanopartículas : a) pZVI (0.1 M FeCl₃) b) vZVI (0.1 M FeCl₃)</u>	141
<u>Figura 42. Espectros de absorción de FTIR de pZVI (0.1 M FeCl₃; P. serotina ; relación 10:1) y extracto frutal . Autor: Cumbajín&Murgueitio 2016</u>	147
<u>Figura 43. FTIR: vZVI con V. floribundum y relación FeCl₃ 0,1 M 2: 1 con V. floribundum . Fuente Laboratorio de Metalurgia Extractiva Politécnica Nacional, Quito-Ecuador 2017</u>	148
<u>Figura 44. Cromatogramas de HTPs en aguas contaminadas Ci 9,32 ppm , b) Cf 1,31ppm. Antes y después del tratamiento con vZVI y extracto frutal . Fuente Laboratorio Lassa. Anexo Cromatogramas código muestra 11576 ,11577, 11578, año 2017</u>	150
<u>Figura 45 a). Cromatogramas de HTPs en aguas contaminadas Ci 94,20 ppm , b) Cf 26,80ppm. Antes y después del tratamiento con vZVI y extracto frutal . Fuente Laboratorio Lassa 2017. Anexo Cromatogramas código muestra 11583 ,11584</u>	151
<u>Figura 46. Cromatograma del tratamiento de remoción de petróleo con vZVI 0.1M V. floribundum en relación 2:1 (v/v). Fuente Laboratorio Medio Ambiente 2016</u>	154
<u>Figura 47. Remoción de petróleo con vZVI 0.1M V. floribundum en relación 2:1 (v/v) .Fuente: Laboratorio Gruntec 201</u>	155
<u>Figura 48 . Cinética de remoción de HTPs desde suelos contaminados usando vZVI en relación 1:0.5 p/v (para bajas concentraciones)</u>	157
<u>Figura 49 . Cinética de remoción de HTPs desde suelos contaminados usando nZVI en relación 1:0.5 p/v (para elevadas concentraciones)</u>	158

<u>Figura 50. Cromatograma de la remoción de HTPs ~10000ppm con solución de vZVI en la relación (1:1 p/v) . Fuente: Murgueitio&Zurita 2017</u>	160
<u>Figura 51 . Modelo de simulación de 30 días, derrame de petróleo en un prototipo de acuífero confinado, vista superior y lateral utilizando el programa ModFlow Autor Murgueitio 2017</u>	167
<u>Figura 52 . Modelo de simulación de derrame de petróleo, en 30 días en un prototipo de acuífero confinado con a)líneas de flujo, b) pozo de inyección, c) vista lateral y superior y pluma de contaminación (vista desde la parte superior) utilizando el programa ModFlow-Model Muse. Autor Murgueitio 2017</u>	168
<u>Figura 53 . Modelo de simulación de derrame de petróleo, en 5 años en un prototipo de acuífero confinado con pozo de inyección y dos pozos de extracción, vista superior en la segunda capa, utilizando el programa ModFlow Premium. Autor Murgueitio 2017</u>	169
<u>Figura 54.Modelo de contaminación de HTPs con pozos de inyección para remoción de petróleo, con nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en acuífero confinado. Autor Murgueitio E, 2017</u>	171
<u>Figura 55.Aplicación de las nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en acuífero confinado. Autor Zurita R & Murgueitio E, 2017</u>	172

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1</i> .Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación in situ, ex situ y tipo de tratamiento. <i>Fuente: (Volke & Velasco, 2002), EPA 2001.</i>	55
<i>Tabla 2</i> . Resumen de la clasificación de las nanopartículas. <i>Fuente (Rosell, 2008)& (Quinten, 2011)</i>	63
<i>Tabla 3</i> . Variables consideradas en la fase de Determinación de Polifenoles totales de extractos de <i>P. serotina</i>	82
<i>Tabla 4</i> .Relaciones de volúmenes probadas en la síntesis de nanopartículas de Fe(0).	86
<i>Tabla 5</i> .Condiciones del DDL para medir una muestra orgánica. <i>Fuente (LB-550, 2003)</i>	86
<i>Tabla 6</i> . Parámetros del método de cromatografía de gases. <i>Fuente: (Claurus 500/580 GC, 2010)</i>	91
<i>Tabla 7</i> . Niveles de Calibración. <i>Fuente: Cromatógrafo Claurus Perkin Elmer 500</i>	92
<i>Tabla 8</i> .Concentración de polifenoles en el extracto de <i>P. serotina</i> , con etanol 99,6% diferentes tiempos y temperatura ambiente.	104
<i>Tabla 9</i> . CTP en la pulpa-cáscara del mortiño (<i>V.floribundum</i>) con sonicación, a diferentes concentraciones de Etoh a temperatura ambiente (25°C)	106
<i>Tabla 10</i> . Concentración de polifenoles en la pulpa-cáscara del mortiño (<i>V.floribundum</i>) con diferentes temperaturas , etanol 96%	107
<i>Tabla 11</i> . Capacidad antioxidante utilizando la pulpa-cáscara del capulí (<i>P.serotina</i>).....	109
<i>Tabla 12</i> . Capacidad antioxidante utilizando la pulpa-cáscara del mortiño (<i>V.floribundum</i>)	109

<i>Tabla 13.</i> Diámetro de nanopartículas de FeCl ₃ 0.001 M con extracto de <i>P. serotina</i> , con relación 10:1 (v/v).....	121
<i>Tabla 14.</i> Tabla de propiedades de pZVI (0.1 M FeCl ₃).....	125
<i>Tabla 15.</i> Diámetro de pZVI (0.5 M FeCl ₃).....	128
<i>Tabla 16.</i> Tabla de relaciones, con porcentaje de pZVI 0.5 M FeCl ₃	129
<i>Tabla 17.</i> Diámetro vZVI (0.001 M FeCl ₃).	131
<i>Tabla 18.</i> pZVI (0.1 M FeCl ₃)	134
<i>Tabla 19.</i> Porcentaje de presencia de nZVI en relación a la concentración de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl ₃) y pZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl ₃)	136
<i>Tabla 20.</i> Datos de redondez de nZVI	137
<i>Tabla 21.</i> Porcentaje de Fe(0), relación de FeCl ₃ 0.1M con extracto frutal de mortiño (v/v)	141
<i>Tabla 22.</i> Resultados de la química del Extracto frutal y Nanopartículas. Fuente: (Flores, 2011)	143
<i>Tabla 23.</i> Picos FTIR para extracto y nanopartículas.....	144
<i>Tabla 24.</i> Porcentaje de remoción de HTPs en lotes, arena de río con solución de nZVI en la relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones	155
<i>Tabla 25.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de construcción contaminada, tratada con solución de vZVI en relación 1:1 (p/v)	157
<i>Tabla 26.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de construcción contaminada, tratada con vZVI en relación 1:1.5 p/v.	159
<i>Tabla 27.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:0.5 p/v y recirculación.....	159
<i>Tabla 28.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:0.5 p/v.	159

<i>Tabla 29.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:1 p/v	160
<i>Tabla 30.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:1.5 p/v.	160
<i>Tabla 31.</i> Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:2 p/v.	160
<i>Tabla 32.</i> Porcentajes de remoción de HTPs desde suelos contaminados empacados en columna. i) arena de río con vZVI en relación: (1:1 p/v) y (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI en relación: (1:1 p/v) y (1: 1.5 p/v)	161
<i>Tabla 33.</i> Porcentaje de remoción de HTPs desde suelos contaminados empacados en columna. Arena de río con vZVI en relaciones: (1:0.5 p/v), (1: 1 p/v), (1: 1.5 p/v) y (1: 2 p/v)	162
<i>Tabla 34.</i> Porcentaje de remoción de HTPs desde suelos contaminados empacados en columna. Arena de río con vZVI en relación: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) con recirculación, (1: 1 p/v), (1: 1.5 p/v) y (1: 2 p/v)	162
<i>Tabla 35.</i> Concentración de HTPs en suelos empacados en columna. Suelo: arena de río con vZVI en relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones	163
<i>Tabla 36.</i> Porcentaje de remoción de HTPs en suelos empacados en columna. Suelo: arena de río con vZVI en relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones	163
<i>Tabla 37.</i> Concentraciones iniciales y finales de HTPs en las secciones en el prototipo de acuífero cuando han sido tratadas con solución de nZVI en la relación (1:0.5 p/v).	168
<i>Tabla 38.</i> Similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas para la reducción de HTPs con otros métodos de remoción.	171
<i>Tabla 39.</i> Análisis de varianza de un factor, concentración de polifenoles de <i>P. serotina</i> , con etanol 99,6% y diferentes tiempos, temperatura ambiente	174

<i>Tabla 40.</i> Test:Tukey Alfa=0.05 , concentración de polifenoles de capulí , con etanol 99,6% y diferentes tiempos, temperatura ambiente	175
<i>Tabla 41.</i> Análisis de varianza de dos factores con una muestra por grupo, concentración de polifenoles (<i>V.floribundum</i>) con sonicación, a temperatura ambiente 25°C, pulpa –cáscara	176
<i>Tabla 42.</i> Test:Tukey Alfa=0.05, concentración de polifenoles en <i>V.floribundum</i> con sonicación, a temperatura ambiente 25°C, pulpa –cáscara	177
<i>Tabla 43.</i> Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo, concentración de polifenoles (<i>V.floribundum</i>) con diferentes temperaturas, pulpa-cáscara, etoh 96%.....	178
<i>Tabla 44.</i> Test Tukey Alfa=0.05 DMS=82.41150 , concentración de polifenoles (<i>V.floribundum</i>) con diferentes temperaturas, pulpa-cáscara, etoh 96%	178
<i>Tabla 45.</i> Tabla de frecuencias, diámetro de nanopartículas preparadas con FeCl ₃ 0.001 M y extracto de <i>P. serotina</i> , con relación 10:1 (v/v).....	179
<i>Tabla 46.</i> Tabla de frecuencias de diámetro de nZVI (0.1 M FeCl ₃ ; <i>P. serotina</i> ; relación 10:1)	180
<i>Tabla 47.</i> Tabla de frecuencias de diámetros de pZVI (FeCl ₃ 0.5 M).....	180
<i>Tabla 48.</i> Tabla de frecuencia de diámetros de nZVI obtenidas con diferentes concentraciones de FeCl ₃ (0.001, 0.1, 0.5 M FeCl ₃ y <i>P. serotina</i> ; relación 10:1).....	181
<i>Tabla 49.</i> Tabla de frecuencias de diámetros de nZVI (0.1 M FeCl ₃ ; <i>V.floribundum</i> ; relación 10:1)	181
<i>Tabla 50.</i> Tabla de frecuencias de diámetros de vZVI (0.001 M FeCl ₃ ; <i>V.floribundum</i> ; relación 10:1)	182
<i>Tabla 51.</i> Tabla de frecuencias, del diámetro de nZVI (0.1 y 0.001 M FeCl ₃ ; <i>V.floribundum</i> ; relación 10:1)	182

<i>Tabla 52.</i> Tabla de frecuencias de comparación diámetros de nZVI (0.1 y 0.001 M FeCl ₃ ; <i>V.floribundum</i> ; relación 10:1) y nZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl ₃ ; <i>P. serotina</i> ; relación 10:1)	183
<i>Tabla 53.</i> Porcentaje de presencia de nZV en relación a la concentración de FeCl ₃ de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl ₃ ; <i>V.floribundum</i> ; relación 10:1) y vZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl ₃ ; <i>P. serotina</i> ; relación 10:1)	184
<i>Tabla 54.</i> Tabla de frecuencias de redondez de vZVI (0.1 M FeCl ₃ ; <i>V.floribundum</i> ; relación 10:1) y pZVI (0.1 M FeCl ₃ ; <i>P. serotina</i> ; relación 10:1)	185
<i>Tabla 55.</i> Tabla de Frecuencias de Fe(0), relación de molaridad de FeCl ₃ con extracto frutal de mortiño.	185
<i>Tabla 56.</i> Análisis de varianza del porcentaje de remoción de HTPs en columna. i) arena de río con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI (1:1 p/v) , (1:1.5 p/v)	186
<i>Tabla 57.</i> Test de Tukey del porcentaje de remoción de HTPs en columna, arena de río con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v)	187
<i>Tabla 58.</i> Análisis de varianza del porcentaje de remoción de arena de río con vZVI relaciones: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) recirculando, (1:1p/v), (1:1.5 p/v) y (1:2 p/v)	187
<i>Tabla 59.</i> Test:Tukey Alfa=0.05 del porcentaje de remoción de arena de río con vZVI relaciones: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) recirculando, (1:1 p/v), (1:1.5 p/v) y (1: 2 p/v).....	188
<i>Tabla 60.</i> Tabla de frecuencias de porcentaje de remoción de HTPs en columna, arena de río con solución de vZVI en la relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones	188

LISTA DE ANEXOS

- Reportes de DDL Laboratorio-CENCINAT
- Reportes de DRX Laboratorio-CENCINAT
- Reportes de cromatogramas Laboratorio Medio Ambiente
- Informes de Resultados Laboratorio Lassa
- Informes de Resultados Laboratorio Gruntec
- Informes de Resultados Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos de Materiales
Politécnica Nacional
- Informes de Resultados Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos de Materiales
Carrera de Ing. Civil UFA_ESPE

LISTA DE ABREVIATURAS

- HTPs Hidrocarburos Totales de Petróleo
- FTIR Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
- DDL Dispersión Dinámica de luz
- MET Microscopia Electrónica de Transmisión
- UV-VIS Ultravioleta Visible
- nZVI nanopartículas de hierro cero valente
- DRX Difracción de Rayos X
- FTIR Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier
- CG Cromatografía de gases
- CTP Contenido Total de Polifenoles
- mg Ac.gálico/L extracto = mg ag / L
- BRP Barrera Reactiva Permeable
- INN Iniciativa Nacional de Nanotecnología
- vZVI nanopartículas de 0,1 M FeCl₃ y extracto de mortiño (*V.floribundum*)
relación 2:1; pH 9-10
- pZVI nanopartículas de 0,1 M FeCl₃ y extracto de capulí (*P. serotina*)
relación 10:1; pH 9-10

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Situación problemática o realidad problemática

Los Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTPs o Total Petroleum Hydrocarbons TPHs siglas en inglés) son uno de los grupos más comunes de contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente y es conocida su toxicidad para algunos organismos, debido a la amplia utilización del petróleo y sus derivados, la contaminación por hidrocarburos puede causar daño extenso y permanente, incluso a los ecosistemas locales debido a la acumulación en las plantas y animales que pueden dar lugar a mutaciones o la muerte (Arjoon & Speight, 2012). El uso generalizado de los hidrocarburos de combustibles provoca su predominio entre los contaminantes atmosféricos orgánicos, y productos derivados del petróleo son la principal fuente de contaminantes de hidrocarburos antropogénicos que se encuentran en la atmósfera (Adeniyi & Owoade, 2010).

Los hidrocarburos totales de petróleo de fuentes fósiles no son fácilmente biodegradables, en comparación con la biomasa o materia orgánica del suelo, que se ha demostrado que son apropiados para ser consumidos durante la degradación de hidrocarburos (Zyakun, y otros, 2011; Owoade; Dilly, Nii-Annang, Nii-Annang, Franke, & Fischer, 2011).

Una vez depositados en la superficie, los hidrocarburos pueden persistir y bioacumularse en el medio ambiente (Alloway, 1992) y se infiltran en los acuíferos de aguas subterráneas por lixiviación o en acuíferos superficiales por escorrentía con

graves efectos sobre las plantas (Adam & Duncan, 2002) (Masakorala , Yao , & Guo, 2013), humanos y animales (Amadi, Abbey, & Nma, 1996; Albers, 1995).

Los contaminantes orgánicos en suelos en la carretera han estado recibiendo una atención considerable como consecuencia de la intensidad del tráfico (Adeniyi & Owoade, 2010; Okonkwo, Awofolu, Moja, Forbes, & Senwo, 2006; Biasioli & Ajmone-Marsan, 2007). La deposición de los hidrocarburos en los ecosistemas es de naturaleza más compleja, ya que depende de las condiciones meteorológicas y otros periféricos, como el viento, la geomorfología, la construcción de carreteras, edificios, o la vegetación, lo que resulta en una dilución atmosférica, cambio turbulento, posible canalización viento, y así sucesivamente.

Los HPTs son inevitablemente liberados al medio ambiente, contaminando los cuerpos de agua particularmente cerca a la producción, sitios de almacenaje, procesamiento y durante el transporte del crudo podría ser derramado. Estos incidentes han incluido el Prestige en la zona costera de Galicia, el Exxon Valdez en Alaska y el más reciente en el Golfo de México (Bravo-Linares , Ovando-Fuentealba , Loyola-Sepulveda, & Mudge, 2011).

La contaminación del suelo por hidrocarburos de petróleo conlleva críticas cuestiones relacionadas con los problemas ambientales y de salud en todo el mundo, las actividades industriales y urbanas han llevado a la presencia de concentraciones elevadas de una amplia gama de contaminantes en los suelos, sedimentos y aguas superficiales y subterráneas, que afectan a la salud de millones de personas en todo el mundo. Si un producto químico derramado no se elimina o se trata, puede tomar varios años para degradarse por procesos naturales. Las huellas de los componentes del aceite

se han detectado varios años después de un derrame de petróleo. Esto conduce a una mayor atención con respecto a la investigación de tecnologías innovadoras y compatibles con el medio ambiente para su remediación (Urum , Grigson , Pekdemir , & McMenamy , 2006).

En el Ecuador, la confirmación de la existencia de petróleo crudo se dio en 1911 con la perforación del primer pozo Ancón 1, en la península de Santa Elena, y más tarde, en 1967, con la perforación del pozo Oriente 1, en la Amazonía, a cargo de la operadora Texaco Gulf. La actual empresa petrolera del Ecuador, EP Petroecuador, es resultado de estos y otros descubrimientos petrolíferos (Ver Figura 1)

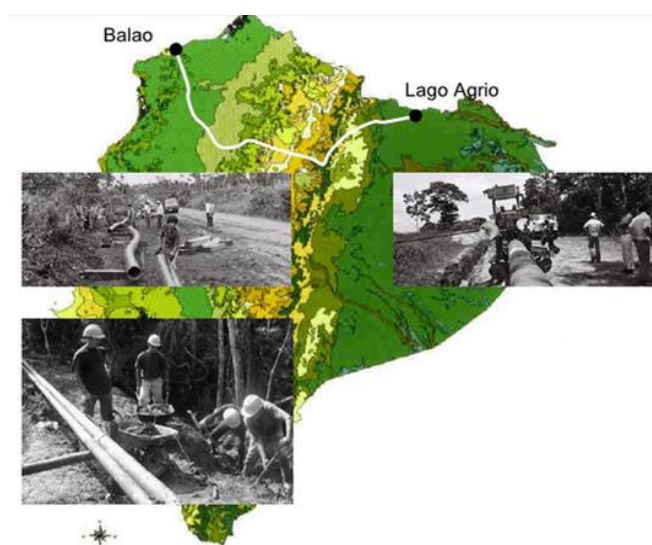


Figura 1. Mapa del Ecuador con explotación del petróleo. **Fuente.** (Santacruz, 2012)

El inicio de la exportación petrolera en el Ecuador en 1972 trajo ingentes recursos para el Estado, pero también vino acompañado de un fuerte impacto ambiental, sobre todo para la región amazónica (EcoAmazónico, 2013). Durante 26 años, entre 1964 y 1990, se explotó el crudo de la Amazonía ecuatoriana sin un manejo técnico ambientalista,

dejando muchos pasivos ambientales sin remediar (Andes, 2013). Varias etnias indígenas, como los Cofanes, Sionas y Secoyas, fueron afectadas hasta convertirse en minorías en peligro de desaparición (Guaranda, 2011). Los impactos sociales se notaron en territorios amazónicos, una de las poblaciones mayormente golpeadas por esta actividad fueron las nacionalidades indígenas: Cofanes, Sionas, Secoyas y Kichwas.

En Orellana, en relación a la población, estas se encuentran asentadas a pocas distancias de los pozos, plataformas y estación petroleras, entre ellas comunidades Kichwas, Shuar, Huarornis. Además, la explotación petrolera se desarrolla en zonas donde se encuentran valiosos bienes naturales como el parque Nacional Yasuní, los Ríos Coca, Payamino y Napo, que son afluentes del Amazonas y fuentes de abastecimiento de agua de los cantones Francisco de Orellana, Sacha, Loreto y Nuevo Rocafuerte (Andes Agencia de Noticias, 2017).

Estas normativas no siempre son tomadas en cuenta debido a múltiples factores que generan consecuencias desagradables al ambiente y a las personas, debido a que por incumplir parámetros de calidad en el uso de químicos, calidad de tubería, ubicación de pozos y plataformas, etc., se generan múltiples derrames de petróleo que son insuficientemente controlados o que no tienen ningún tipo de control. Estos derrames petroleros afectan grandes áreas de terreno que involucra la destrucción de toda la biodiversidad del sector, dañan gravemente la fauna fluvial y la flora de las riveras de los ríos, afectando las fuentes de aguas, terrenos de cultivos, desaparición de especies sensitivas y merma en la calidad de vida de sus habitantes. Los sitios contaminados con hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) que son parte de los HTPs, son

graves problemas para el medio ambiente. Algunos HAPs han demostrado ser cancerígenos y peligrosos (Ortiz, Cram, & Sommer, 2012)

En lo que respecta a sistemas de remoción de HTPs, se pueden nombrar diferentes como los físicos, químicos, biológicos, sin embargo recientemente, la nanotecnología ha comenzado a incursionar en este campo, sin embargo, existe poca investigación aplicada a la recuperación de suelos, hasta ahora.

En estudios realizados por (Chang M.-C. , Shu, Hsieh, & Wang, Remediation of Soil Contaminated with Pyrene Using Ground Nanoscale Zero-Valent Iron, 2014) indica que las nano partículas de hierro cero valente se han aplicado con éxito para la decloración de contaminantes orgánicos en el agua y se puede aprovechar las partículas a nanoescala ZVI para eliminar los HAPs en el suelo. Los factores experimentales tales como el tiempo de reacción, diámetro de partícula, se consideraron para la dosificación de hierro para optimizar el área de superficie.

Por tanto la importancia de desarrollar una metodología innovadora que pueda remover los HTPs, por debajo de la norma establecida por la legislación ecuatoriana es necesaria. Las nanopartículas representan una nueva generación de tecnología en remediación ambiental que podrían proveer soluciones costo efectivas sobre los problemas de limpieza en el medio ambiente. Las nanopartículas tienen una gran área de superficie y alta reactividad superficial. Igualmente importante, ellos proveen una enorme flexibilidad para aplicaciones “in situ” (Zhang W. , 2003)

1.2 Descripción del área de estudio, ubicación temporal y espacial

La investigación de laboratorio se realizó en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT), de la Universidad de las Fuerzas Armadas_ESPE Sangolquí-Ecuador

Se encuentra ubicado en la parroquia de Sangolquí, Cantón Rumiñahui, Provincia de Pichincha, delimitada al este por la Av. General Rumiñahui y al Oeste por el Bulevar Santa Clara, así mismo al Norte por Lote privado y al Sur por la empresa FABRIL S.A. (Ver Figura 2).

Cuyos límites aproximados en coordenadas geográficas WGS84 son:

- Latitud: 0°18'41.23"S hasta 0°19'12.66"S
- Longitud: 78°26'54,22" W hasta 78°26'30,62" W

Investigación en el Campo, se realizó en la Provincia de Francisco de Orellana, Cantón Joya de los Sachas, Parroquia San Carlos. Coordenadas 0.3014° S, 76.8571° W. (Ver Figura 3).



Figura 2. Ubicación Geográfica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, campus Sangolquí. Fuente: Google Earth, Fecha de la imagen: 16/12/2012 Digital Globe

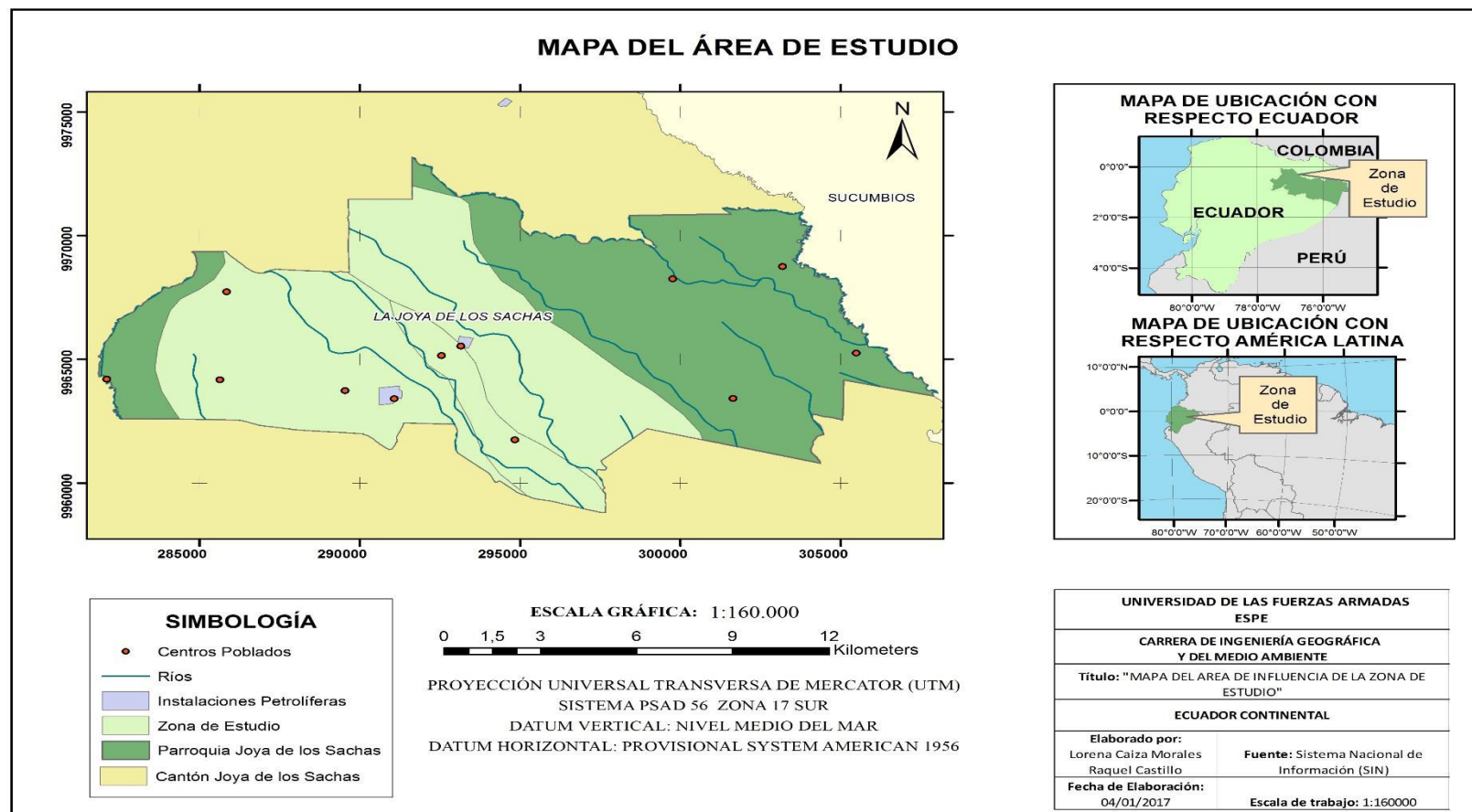


Figura 3. Ubicación Geográfica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, campus Sangolquí. *Fuente : Caiza 2016*

Formulación del Problema

De acuerdo al diagnóstico anterior se plantea como pregunta? de investigación:

¿La aplicación de nanopartículas de hierro, reduce total o parcialmente los hidrocarburos totales de petróleo, que contaminan los suelos y aguas de la provincia de Francisco de Orellana –Ecuador?

1.3 Problemas Específicos

Previamente a la solución del problema planteado en el párrafo anterior se hace indispensable responder a las siguientes interrogantes:

1. ¿En que medida la aplicación de las nanopartículas Fe(0) es efectiva para la remediación de los suelos y aguas contaminadas con HTPs?
2. ¿Mediante la investigación de la cinética se podría explicar el proceso de remoción de HTPs utilizando nanopartículas de Fe (0)?
3. ¿En que medida el modelo a escala de un acuífero para pruebas con aguas subterráneas, podría evaluar la remoción de los HTPs?
4. ¿Cuál sería la similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas en la degradación de HTPs con otros métodos de remoción?

1.4 Justificación teórica

El inicio de la exportación petrolera en el Ecuador en 1972 trajo ingentes recursos para el Estado, pero también vino acompañado de un fuerte impacto ambiental, sobre todo para la región amazónica (Méndez & Miele López, 2016) . Durante 26 años, entre 1964 y 1990, se explotó el crudo de la Amazonía ecuatoriana sin un manejo técnico ambientalista, dejando muchos pasivos ambientales sin remediar (Andes Agencia de

Noticias, 2017). Varias etnias indígenas, como los Cofanes, Sionas y Secoyas, fueron afectadas hasta convertirse en minorías en peligro de desaparición (Estrella , 2017). Los Hidrocarburos Totales del Petróleo son uno de los grupos más comunes de contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente y es conocido su toxicidad para algunos organismos, debido a la amplia utilización del petróleo y sus derivados, la contaminación por hidrocarburos puede causar daño extenso y permanente, incluso a los ecosistemas locales debido a la acumulación en las plantas y animales que pueden dar lugar a mutaciones o la muerte (Huang, El-Alawi, Gurska, Glick, & Greenberg, 2005; McNicoll & Baweja, 1995; U.S. EPA, 2000). Los HTPs son inevitablemente liberados al medio ambiente contaminando los cuerpos de agua particularmente cerca a la producción, sitios de almacenaje, procesamiento y durante el transporte del crudo podría ser derramado. (Bravo-Linares , Ovando-Fuentealba , Loyola-Sepulveda, & Mudge, 2011).

En este contexto, se espera que los resultados de este trabajo de investigación sea un aporte para la Nanotecnología y que los procedimientos teóricos empleados en la síntesis de los nanomateriales sirvan, a mediano y largo plazo, para mejorar de manera significativa la calidad de la vida en el planeta de la población mundial y en este caso en particular disminuir la concentración de HTPs en los suelos y aguas subterráneos en el oriente ecuatoriano.

1.5 Justificación Práctica

El resultado de la investigación planteada, permitirá disminuir los niveles de concentración los HTPs, en los suelos y aguas subterráneas en el oriente ecuatoriano, bajo los límites máximos permisibles en la legislación ecuatoriana, a través del desarrollo de métodos para medir y evaluar el proceso de remoción de HTPs, la

estimación de la cinética de remoción y las concentraciones de metabolitos. Se mejorará la calidad de vida de la población directamente afectada, mediante el uso de la nanotecnología podría proveer soluciones costo efectivas favorables en los problemas de limpieza del medio ambiente.

1.6 Objetivos de la Investigación

1.6.1 Objetivo General

Evaluar la aplicación de nanopartículas metálicas, en la reducción total o parcial de los hidrocarburos totales de petróleo, que contaminan los suelos y aguas subterráneas, en la provincia de Francisco de Orellana –Ecuador y que luego del tratamiento se tenga como resultado concentraciones de HTPs bajo los límites máximos permisibles en la legislación ambiental ecuatoriana.

1.6.2 Objetivos Específicos

1. Determinar la efectividad de las nanopartículas metálicas respecto a la remoción de HTPs.
2. Investigar la cinética y el transporte de nanopartículas metálicas a través de columnas empacadas con suelos contaminados con HTPs.
3. Evaluar la pluma de contaminación de HTPs en el suelo, mediante un modelo a escala de un acuífero.
4. Comparar la similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas en la reducción de HTPs con respecto a otros métodos de remoción.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2. Marco Filosófico o epistemológico de la investigación

Después de la Segunda Guerra Mundial se produce el mayor crecimiento económico de la historia del capitalismo y los centros de poder y la economía ortodoxa propagan, entre otras, dos ideas básicas (Bermejo, 2015): i) basándose en la teoría de las etapas de W. W Rostow que afirmaba que los países desarrollados para llegar a su situación actual han pasado por cinco etapas que van desde la sociedad tradicional a la del consumo masivo (Globedia, 2015), ii) por otro lado, propugna que los recursos planetarios son ilimitados, lo cual permite un crecimiento sin fin (Weinstein & et al, 2013)

Sin embargo, en la década de los sesenta se empieza a tomar conciencia de la proliferación de graves problemas ambientales que se producen y después se hizo evidente que la acumulación de las emisiones y destrucciones locales determinaban impactos en el cambio climático, contaminación del océano, erosión de la capa de ozono, destrucción de la masa forestal, etc. Por tanto la Asamblea General aprobó en 1982 la Carta Mundial de la Tierra y creara en 1983 la Comisión Mundial del Medio Ambiente y del Desarrollo (Drex- hage/Murphy, 2010:7). La cual presentó, la Asamblea General en 1987 el Informe “Nuestro Futuro Común”, conocido como Informe Brundtland (IB), debido a que Gro Harlem Brundtland presidió la Comisión, definió la sostenibilidad como “el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la habilidad de generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades”. Consiste en una idea de tres dimensiones: sostenibilidad ambiental, social y económica, contraponiendo el problema de la degradación ambiental que tan frecuentemente acompaña el crecimiento económico y, al mismo tiempo, la necesidad de ese crecimiento para aliviar la pobreza (Brundtland , 1987; Oliveira, 2012).

Con el tiempo, las palabras sostenibilidad y desarrollo sostenible han ido apareciendo cada vez más reiteradamente en los estudios académico-científicos, en la agenda de los principales partidos políticos y en todas las propuestas normativas que tienen que ver con las políticas públicas, tanto cuando se trata de economía en sentido amplio como cuando se trata de medioambiente, urbanismo, sanidad o educación (Fernandez Buey F. , 2004), adicionalmente (Cañizares, 2008) citada en (Cebrian , 2008) hace un repaso de los conceptos de “desarrollo sostenible” y “sostenibilidad” y una retrospectiva del proceso de toma de conciencia por parte de organismos internacionales para la preservación y salvaguarda del medio ambiente.

Los conceptos de desarrollo “sostenible” y “sostenibilidad” , hoy tan comúnmente utilizados no solo en el panorama científico e institucional si no por una parte importante de la población a la que han llegado fácilmente a través de los medios de comunicación , comienzan a gestarse en las últimas décadas del siglo pasado (Cebrian , 2008)

En palabras de Riechmann, “vivimos dentro de sistemas socioeconómicos humanos demasiado grandes en relación con la biosfera que los contiene, por una parte; y en sistemas mal adaptados, sistemas humanos que encajan mal en los ecosistemas naturales” (Riechmann,, 2005) . Por tanto, la sostenibilidad ya no es sólo un ideal porque aspiremos a tener el mejor de los mundos posibles (visión positiva), sino porque, como prioridad, queremos vivir en un mundo habitable como contrapartida a un mundo incompatible con la satisfacción de las necesidades más básicas para todos los habitantes del planeta (visión negativa de la sostenibilidad) (Velayos Castelo, 2008).

En la última parte del siglo XX, fundamental para la consolidación de lo que se ha denominado la filosofía de la sostenibilidad, se ha aceptado la diferencia, mas teórica que práctica, entre crecimiento y desarrollo, entendiendo que este debe ser compatible con el respecto a la naturaleza y puede existir sin incremento cuantitativo y sin incorporación de una mayor cantidad de energía y materiales (Riechmann, 2003; Riechmann, 2006).

La filosofía de la sostenibilidad es por tanto, una filosofía de la responsabilidad tanto en el espacio , con el uso de los recursos de manera ecológicamente viable, como es el tiempo con la distribución intergeneracional de los recursos escasos y no renovables que nos debe llevar a “reinventar lo colectivo” (Folch, 1998) citado en (Echeverría & Aguado , 2004)

La Filosofía de la sostenibilidad, pondrá el acento en un tipo de desarrollo que habría de considerar integral, en un concepto, pues, mucho más ambicioso que el simple crecimiento económico. El desarrollo integral vendría a implicar varios desiderata que, en principio y como mínimo, toda filosofía de la sostenibilidad digna de ese nombre comparte, y no se reduce a la crítica de la teoría económica estándar o neoclásica, ni siquiera a las consideraciones estrictamente económicas, afecta a lo que tradicionalmente se llama antropología filosófica y desde luego al discurso ético-político (Fernandez Buey F. , 2006)

2.1 Antecedentes de la investigación.

Las ganancias que genera la exportación de petróleo no se invierten en desarrollo local, así que a pesar de que la región amazónica ha contribuido enormemente al presupuesto del estado, sólo entre un 3 y 4% de ese presupuesto se reinvierte en la Amazonía, en donde se registran los mayores indicadores de pobreza del país. La tasa de producción

anual de petróleo es casi de 380.000 barriles de petróleo por día, de los cuales el 0.4% corresponden a la región del litoral y el 99.6% a la Amazonía. El 86% corresponde a los 34 campos de Petroecuador y el 14% a las empresas privadas. Los campos petroleros más ricos -que fueron descubiertos en la década de los años 70 por Texaco- son Shushufindi-Aguarico, Sacha y Libertador que fue descubierto por la entonces CEPE (Corporación Estatal Petrolera Ecuatoriana).

Sin embargo de estos datos, el presupuesto nacional no se está diseñando políticas públicas y programas sociales de compensación que sean graduales al nivel de aporte que esta provincia otorga al Estado. En estos últimos años se ha querido hacer un esfuerzo por establecer mecanismos de compensación a las provincias petroleras como la renta del 0.5 por ciento por barril de petróleo o el fondo feirep, pero sin un mínimo nivel de proyección técnica para que esos recursos sean invertidos en proyectos de desarrollo local y no se desperdicien en los círculos de la burocracia o la corrupción (INREDH, 2010).

2.2 Bases Teóricas

2.2.1 Petróleo

La palabra petróleo proviene de “petro” (piedra) y “oleo” que significa aceite de piedra. El crudo de petróleo se caracteriza por ser un líquido negro, viscoso y con una composición química sumamente compleja, pudiendo contener miles de compuestos, básicamente de la familia de los hidrocarburos (Rosini, 1960).

El petróleo es un líquido viscoso de color verde, amarillo, marrón o negro, y que está constituido por diferentes hidrocarburos, es decir, por compuestos formados por átomos de carbono e hidrógeno en cantidades variables. No se han encontrado nunca dos yacimientos petrolíferos que tengan exactamente la misma composición, ya que,

junto con hidrocarburos, hay a menudo otros compuestos oxigenados, nitrogenados y otros compuestos orgánicos con elementos como el azufre, el níquel o el vanadio (Repsol YPF, 2002).

Al igual que el carbón, el petróleo es un producto de origen fósil, formado por una mezcla compleja de hidrocarburos. Es de consistencia muy viscosa, más ligero que el agua (densidad alrededor de 0,8 a 0,95 kg/dm³), de color negro o pardo muy oscuro con olor penetrante (IES-Monroy, 2017)

El origen del petróleo se puede ver en la Figura 4 y la clasificación de los tipos de petróleo en la Figura 5

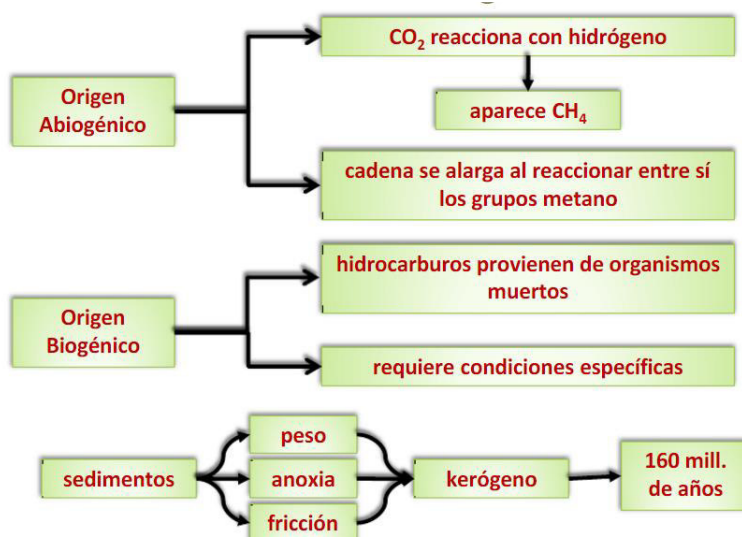


Figura 4. Origen del Petróleo. *Fuente* (Laboratorio de Ciencias Altazor, 2017)

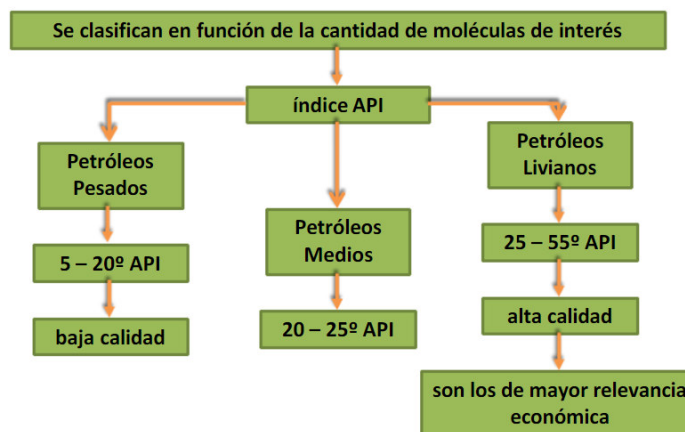


Figura 5. Clasificación de petróleo. **Fuente** (Laboratorio de Ciencias Altazor, 2017)

2.2.2 Hidrocarburos del petróleo

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados únicamente por átomos de carbono e hidrógeno (Chappin, R. G. & Summerlin, 1998; PEMEX, 1988). La estructura molecular consiste en un armazón de átomos de carbono a los que se unen los átomos de hidrógeno y son los compuestos básicos de la química orgánica. Las cadenas de átomos de carbono pueden ser lineales o ramificadas y abiertas o cerradas (Ñustez, 2012)

Los hidrocarburos de petróleo representan un desafío tanto en la comprensión de su comportamiento químico como en el diseño de remediación porque comprenden cientos de compuestos. Los hidrocarburos se clasifican en alifáticos y aromáticos y están divididos basados en la estructura general química y sus constituyentes químicos. (Van Epps & Environmental Careers Organization, 2006). Los alifáticos, a su vez se pueden clasificar en alcanos, alquenos y alquinos según los tipos de enlace que unen entre sí los átomos de carbono (Vallejo, Salgado, & Roldán, 2005)

Los alifáticos contienen cadenas de átomos de carbono unidas fuertemente, mientras que los aromáticos contienen uno o más anillos de benceno unidos (AEHS TPH Criteria Working Group, 1998b) .

Las características físico químicas de los individuales alcanos presentes en las muestras de agua y suelos/ sedimentos dependerá de la fuente de contaminación (gasolina, diésel, kerosene, fuel oil, aceite mineral o material asfáltico) derramado en la matrices en el medio ambiente (Cortes, Suspes, Roa, González , & Castro , 2012)

El término de HTPs ha sido usado para describir una amplia variedad de compuestos químicos, derivados del petróleo y sus productos. HTPs son una mezcla de compuestos con diferentes polaridades extraídas del crudo usando solventes orgánicos (Gustafson, 2007; EPA, 2016)

Los HTPs se usan para describir a un grupo extenso de varios cientos de sustancias químicas derivadas originalmente del petróleo crudo. En este sentido, los HTPs son realmente una mezcla de sustancias químicas. Se les llama hidrocarburos porque casi todos los componentes están formados enteramente de hidrógeno y carbono. Los crudos de petróleo pueden tener diferentes cantidades de sustancias químicas; asimismo, los productos de petróleo también varían dependiendo del crudo de petróleo del que se produjeron. La mayoría de los productos que contienen HTPs se incendian. Algunos HTPs son líquidos incoloros o de color claro que se evaporan (Arango & Pérez, 2012; Arévalo, 2016).

2.2.3 Hidrocarburos según su origen

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que, según su naturaleza de origen, son clasificados en hidrocarburos biogénicos e hidrocarburos antropogénicos. Los hidrocarburos biogénicos son sintetizados por casi todas las plantas, animales terrestres y marinos, incluyendo la microbiota, bacterias, plancton marino, diatomeas, algas y plantas superiores (Bedair & Al-Saad , 1992) citado en (Solis & López, 2003). La síntesis de este tipo de hidrocarburos está controlada por rutas metabólicas, lo cual

trae como resultado mezclas de compuestos de limitada complejidad estructural relacionada directamente con la función biológica específica.

Las características de los hidrocarburos biogénicos son:

- Los formados recientemente exhiben un alto nivel de n-alcanos de número impar.
- Los aportes por detritus de plantas terrígenas se caracterizan por n-alcanos de número impar en la región de C23-C33.
- Los aportes de origen marino se ven marcados por la presencia de los alcanos C15, C17 y C19.
- Los compuestos de tipo aromático no se presentan frecuentemente o al menos en proporciones significativas.

La formación de compuestos alifáticos y aromáticos de bajo peso molecular es dado conforme al tiempo de la descomposición de la materia orgánica, estos compuestos pueden ser condensados para dar lugar a sustancias de mayor peso molecular como lo explica (Schnitzer & Khan, 1978) citado en (Castro Varela , 2007)

Los hidrocarburos antropogénicos son aquellos que son introducidos como resultado de cualquier tipo de actividad humana. El principal aporte está dado por los procesos de combustión industrial de carbón, combustibles fósiles y petróleo refinado, las descargas de aguas municipales las actividades de transporte y los derrames son algunas de las principales fuentes de estos contaminantes (Bidleman, Castleberry, Foreman, Zaransk , & Wall, 1990).

2.2.4 Tipos de Hidrocarburos

Los crudos de petróleo están formados por cuatro familias de compuestos o fracciones: los hidrocarburos alifáticos, los hidrocarburos aromáticos, las resinas y los asfaltenos

(Solanas, 2009) , sin embargo existen los hidrocarburos alifáticos y los aromáticos son dos grandes grupos cuyas propiedades, reacciones y métodos de preparación son comunes, por lo que su estudio toma el aspecto de una sistematización ordenada (Castro Varela , 2007)

a. Hidrocarburos Alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos son los de cadena acíclica y pueden ser ramificados son compuestos de cadena abierta, se distinguen según el grado de saturación entre átomos de carbono vecinos (tipo de enlaces existentes entre átomos de carbono) y se subdividen a su vez en hidrocarburos saturados o alcanos, hidrocarburos etilénicos o alquenos e hidrocarburos acetilénicos o alquinos (García Perez, Teijón Rivera, Olmo López, & García Albendea, 2015).

Los alcanos o hidrocarburos saturados alifáticos responden a la fórmula general C_nH_{2n+2} . Debido a su escasa reactividad se les llama también parafinas, donde los cuatro orbitales híbridos del carbono regular son equivalentes y están orientados hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular (Gonzales Alcaraz, 1991; García Perez, Teijón Rivera, Olmo López, & García Albendea, 2015), las valencias de carbón están saturadas con hidrógeno y en ocasiones con otros elementos, todos son combustibles (Teijon, García, Jimenez, & Guerrero, 2006).

En los etilénicos o alquenos, cuyas moléculas contienen uno o más doble s enlaces carbono-carbono, también son llamados olefinas (Lamarque , y otros, 2008). las dos valencias (o electrones) de átomos vecinales de carbono dan lugar a la formación de un doble enlace o doble ligadura, y como tienen dos átomos menos de hidrógeno de los necesarios para saturar las valencias de los átomos de carbón, son hidrocarburos no saturados. El miembro más sencillo es el etileno, cuya fórmula es $CH_2 = CH_2$. Los

acetilénicos o alquinos se caracterizan por tener cuatro átomos de hidrógeno menos que los alcanos, y dos menos que los alquenos, satisfaciendo sus requerimientos de valencias mediante una fórmula con triple enlace, la cual en el caso del primer miembro de la serie, el acetileno, son bastantes soluble en solventes orgánicos por su baja polaridad (Morrison & Boyd , 1987).

b. Hidrocarburos Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son aquellos que poseen una estructura cerrada en forma de anillo hexagonal en la cual un carbón satisface sus valencias mediante un doble enlace por un lado y un enlace sencillo por el otro. (INSHT, 2017). El primer elemento de este grupo es el benceno.

Los hidrocarburos aromáticos contienen en su molécula uno o varios núcleos de seis carbonos dispuestos hexagonalmente en forma de cadena cerrada, estos poseen en su estructura tres dobles ligaduras (anillos bencénicos). De este importante grupo, un amplio número de compuestos derivan, principalmente, del petróleo y del alquitrán de hulla. Son, generalmente, muy reactivos y químicamente versátiles. Son la materia prima básica para la elaboración de una extensa variedad de productos químicos. Su nombre procede del fuerte y agradable olor de algunos de estos compuestos, destacando por su importancia el benceno, tolueno y los xilenos a los que se denominan el grupo BTX, así como el antraceno y el naftaleno. Se consideran tóxicos, esencialmente por su nula solubilidad en el agua, lo que prolonga su presencia en el ambiente y su difícil biodegradación (Hawley, Wingrove, & Caret, 1984) citado en (Castro Varela , 2007)

El benceno, cuya fórmula condensada es C_6H_6 , es el más simple de los hidrocarburos aromáticos. Su molécula consta de seis átomos de carbono con enlace alternativamente

simple y doble que forman una estructura cíclica hexagonal (de anillo). Por su alto número de octano se ha utilizado como componente de las gasolinas comerciales, uso que se ha reducido en sus reformulaciones debido a sus propiedades tóxicas y su actividad como precursor en la formación de ozono (Morrison R. , 1998)

El Tolueno, denominado también como metilbenceno o fenilmetano, es un líquido incoloro y tóxico, de olor semejante al del benceno. Es insoluble en agua y soluble en alcohol, benceno y éter. Al igual que el benceno es altamente inflamable, con límites de explosión en el aire de 1.27 a 7.0 por ciento. Sus usos industriales son la fabricación de explosivos, colorantes, preservativos para alimentos, desinfectantes y también como disolvente de múltiples compuestos y diversas aplicaciones en los procesos químicos.

El xileno es un compuesto aromático derivado del benceno en el cual dos de los átomos de hidrógeno han sido sustituidos por grupos metilo. Su fórmula condensada es C_8H_{10} . Se caracterizan por ser líquidos claros, insolubles en agua y solubles en alcohol y éter. Se usan como disolventes, en síntesis orgánicas como vitaminas y colorantes, en insecticidas y en algunos combustibles (Lauwerys, 1993)

Los hidrocarburos aromáticos están compuestos por uno o varios anillos bencénicos en su estructura. Así encontramos hidrocarburos monoaromáticos (un anillo bencénico), diaromáticos (2 anillos bencénicos) y poliaromáticos (HAPs, con más de dos anillos bencénicos) (Botello, Rendon, Gold, & Agraz, 2005)

En los hidrocarburos monoaromáticos, se encuentran el benceno y sus alquilados (monoalquilados como el tolueno y dialquilados como los xilenos), formando la familia de los BTX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) de gran importancia ambiental debido a su volatilidad y toxicidad. Entre los hidrocarburos poliaromáticos de dos anillos o diaromáticos, encontramos el naftaleno y sus alquilados (mono, di, tri

y tetrametilnaftalenos). Son constituyentes mayoritarios de la familia de hidrocarburos aromáticos presentes en el petróleo crudo (Acuña, 2006).

Entre los hidrocarburos poliaromáticos de tres anillos, encontramos el fenantreno, antraceno, fluoreno, y sus derivados alquilados. Tanto el fenantreno como los metilfenantrenos representan los componentes mayoritarios de los triaromáticos. Entre los hidrocarburos poliaromáticos de más de tres anillos, encontramos el fluoranteno (3 anillos bencénicos y uno nobencénico), pireno y criseno (4 anillos aromáticos), pireno y benzo(a)pireno (5 anillos aromáticos) y coroneno (un HAP pericondensado con 6 anillos) (Samanta, Jain, & Singh, 2002) citado en (Castro Varela , 2007)

2.2.5 Contaminación de aguas y suelos por HTPs.

El suelo es la combinación de materia orgánica y mineral, agua y aire; la parte del regolito que sustenta el crecimiento vegetal y el desarrollo de microorganismos (Tarbuck & Lutgens, 1999) citado en (Jaramillo, 2002). El suelo y subsuelo constituyen un recurso natural difícilmente renovable que desempeña funciones entre las que destaca su papel como medio filtrante durante la recarga del manto acuífero y la protección de los mismos, también están integrados al escenario donde ocurren los ciclos biogeoquímicos, hidrológicos y las redes tróficas, además de ser el espacio donde se realizan las actividades agrícolas, ganaderas y soporte de la vegetación (Saval, 1995) citado en (Ortinez, Ize, & Gavilan , 2003).

En un suelo contaminado, los contaminantes pueden estar presentes en una (o una combinación) de las siguientes localizaciones y fases: en la zona no saturada o vadosa: como vapores en los poros del suelo, como producto libre, disueltos en la humedad de suelo, adsorbidos en la matriz sólida o flotando en el tope del borde capilar (para líquidos en fase no acuosa), en la zona saturada y agua subterránea: disueltos en el

agua, adsorbidos en el material del acuífero o sedimentados sobre las rocas (líquidos densos en fase no acuosa) (Contreras, 2011) citado en (Garcia-Rojas, Villanueva, Campos, & Velásquez, 2012).

La contaminación de los suelos por hidrocarburos tiene un pronunciado efecto sobre las propiedades microbiológicas, físicas, químicas y características edafológicas de los suelos afectados por este tipo de contingencia se ven seriamente afectadas.

Las propiedades físicas del suelo más afectadas por derrames de hidrocarburos son: estructura del suelo debido a la ruptura de los agregados, aumento de la retención del agua en la capa superficial, potencial hídrico, condiciones adversas para el crecimiento de vegetación, degradación del horizonte superficial (erosión), a veces hasta su total pérdida, como resultado de la ausencia de vegetación (SEMARNAP , 1996)

Las propiedades químicas del suelo más afectadas por un derrame de hidrocarburos son: i) aumento del carbono orgánico ya que el 75 % del carbono del petróleo, ii) crudo es oxidable, iii) disminución del pH, debido a la acumulación del carbono orgánico, iv) generación de ácidos orgánicos, vi) aumento del manganeso y hierro intercambiable, vii) aumento del fósforo disponible (SEMARNAP , 1996).

Contaminación de acuíferos por petróleo

Uno de los problemas ambientales más relevantes hoy es la contaminación de suelos y aguas subterráneas y superficiales derivadas de derrames de hidrocarburos. Se trata en gran parte de contaminación relacionada con eventos antiguos -pasivos ambientales- pero también derrames recientes que ponen en riesgo las aguas superficiales (Greenpace, 2015). El transporte de contaminante en medio poroso se

estudia considerando los procesos de advección, dispersión, difusión, adsorción y biodegradación, los cuales deben ser analizados a escala de laboratorio y en condiciones de campo. A escala laboratorio, estos estudios hacen uso de prototipos contruidos a partir de modelos conceptuales, que permiten la comprensión de los distintos fenómenos (Serrano, Forero, Guzman, & Perez, 2013).

Históricamente, han sido elaborados varios modelos para facilitar el estudio del movimiento de flujo en el subsuelo (Abriola & Pinder, 2005) (Baehr & Corapcioglu, 1987) los cuales han sido de utilidad para simular la movilidad de compuestos en el campo.

Según la distribución del agua en el subsuelo, aparecen dos zonas: la saturada por debajo del nivel estático y la vadosa; en el contacto de ellas se forma la franja capilar por donde asciende el agua por diferencia de presión. La Zona saturada se encuentra por debajo del nivel estático, los poros y las tortuosidades están completamente llenos de agua. En la Zona Vadosa, el agua se encuentra a tensión negativa, se le denomina zona de aireación y su potencial está regulado por la succión, la cual puede ser mátrica, osmótica, turgencia, etc.. El 0.7% del agua disponible se ve afectado por las actividades del hombre; remarcando que los recursos hídricos más vulnerables son los superficiales por estar en contacto directo con el medio. El agua subterránea experimenta peligros potenciales transitorios de acuerdo a las características hidráulicas de los materiales geológicos, la profundidad a la que se encuentran los acuíferos y la cercanía a los centros donde se desarrollan actividades industriales, agrícolas, antropogénicas y de infraestructura del transporte. Una vez que ha ocurrido un derrame de contaminantes en el suelo, los fenómenos de capilaridad y gravedad los conducen hacia las aguas subterráneas, por ello, se hace necesario entender la forma del transporte. En términos generales, el comportamiento de los contaminantes está en

función de sus características fisicoquímicas en las que se incluyen principalmente densidad, solubilidad, viscosidad, además de las características del medio que los rodea como son: el tipo de suelo, adsorción, permeabilidad, tamaño de las partículas, contenido de humedad y de materia orgánica, succión, profundidad del nivel del agua entre otros. (Alvarez -Manilla Acevez, Martinez Peña, Flores Puente, & Garnica Anguas, 2002).

2.3.6 Tecnologías de remoción de contaminantes

El término «tecnología de tratamiento» implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado (EPA, 2001) citado en (Volke & Velasco, 2002). Las tecnologías de remediación representan una alternativa a la disposición en tierra de desechos peligrosos que no han sido tratados, y sus capacidades o posibilidades de éxito, bajo las condiciones específicas de un sitio, pueden variar ampliamente. Como ya se mencionó, el uso de una tecnología de remediación en particular depende, además de los factores específicos del sitio y de las propiedades fisicoquímicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo (Sellers, 1999)

Las tecnologías de remediación pueden clasificarse de diferentes maneras, con base en los siguientes principios: (i) estrategia de remediación; (ii) lugar en que se realiza el proceso de remediación, y (iii) tipo de tratamiento (Ver Tabla 1) Es importante mencionar que cada una de estas clasificaciones proporciona diferente información

acerca de las tecnologías de remediación (Van Deuren et al. 1997, Sellers 1999, EPA 2001).

Tabla 1 .Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación in situ, ex situ y tipo de tratamiento. Fuente: (Volke & Velasco, 2002), EPA 2001.

Estrategia de remediación.	Lugar de realización del proceso de remediación.	Tipo de Tratamiento
Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.	In situ. Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.	Tratamientos Biológicos (Biorremediación) Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destrucción), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos.
Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).	Ex situ. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio (<i>on site</i>) o fuera de él (<i>off site</i>).	Tratamientos fisicoquímicos Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.

Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos.	Tratamientos térmicos Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo.
--	--

a. Tecnologías tradicionales.

Son tecnologías utilizadas comúnmente a gran escala, cuya efectividad ha sido probada. La información disponible acerca de costos y eficiencia es de fácil acceso. Entre las tres tecnologías tradicionales usadas con mayor frecuencia, se encuentran: la incineración in situ y ex situ, la solidificación/estabilización, la extracción de vapores y la desorción térmica.

b. Tecnologías innovadoras.

Son tecnologías propuestas más recientemente, que pueden encontrarse en diferentes etapas de desarrollo (investigación, escala piloto o gran escala). Su limitado número de aplicaciones genera la falta de datos acerca de sus costos y eficiencias. En general, una tecnología de tratamiento se considera novedosa si su aplicación a gran escala ha sido limitada.

c.Tecnologías utilizadas en remediación de suelos y aguas subterráneas.

La migración de contaminantes a través de zona insaturada (o vadosa), el cual es la región entre la superficie terrestre y el nivel de agua subterránea, en algunos casos alcanzando la zona saturada subyacente.

Como los líquidos solubles moderadamente hidrofóbicos aunque migran a la zona insaturada, ellos son retenidos por fuerzas de capilaridad y por adsorción de materiales orgánicos u orgánicos coloidales en las capas del suelo (Buffle, Wilkinson, Stoll, Filella, & Zhang, 1998) citado en (Schrack, Hydutsky, Blough, & Mallouk, 2004)

Consecuentemente, los sitios pueden tener una alta concentración de contaminantes orgánicos en las capas del suelo adicionalmente de la posible contaminación de aguas subterráneas (Looney & Falta, 2000) citado en (Schrack, Hydutsky, Blough, & Mallouk, 2004)

Se deduce que las estrategias de remediación deberían ser adaptado para ambas zonas insaturada y agua subterránea. Los métodos de remediación subsuperficial incluyen extracción de vapor , método de bombeo , tratamiento de calentamiento, biorremediación, electroósmosis , inyección del material reactivo (oxidantes) y barreras de metales reactivos (Buffle, Wilkinson, Stoll, Filella, & Zhang, 1998; Looney & Falta, 2000; Wong, Lim, & Nolen, 1997)

Todas estas tecnologías tienen sus ventajas e inconvenientes. Su desarrollo depende de algunos factores, pero principalmente el más crítico es la habilidad para acceder el contaminante en la superficie (Buffle, Wilkinson, Stoll, Filella, & Zhang, 1998).

Nuevas técnicas, tales como la inyección de lodo reactivo o sólidos suspendidos, puede servir para superar algunos de estas limitaciones de modo que algunas limitaciones como los contaminantes a grandes profundidades pueden ser alcanzados y directamente dirigidos.

Esto puede ser logrado por hidrofracturación (EPA, 1993) , en la cual el agua presurizada es inyectada a través de pozos para desarrollar grietas en sedimentos. La dispersión de los coloides de hierro en microescala puede ser mejorada, particularmente en suelos de arena, mediante el uso de fluidos de corte adelgazamiento que disminuye la viscosidad local en los poros del suelo y prevenir la captura de partícula por sedimentación (Cantrell, Kaplan, & Gilmore, 1997). Recientemente, los lodos reactivos de nanoescala coloidal de partículas de Fe-Pd, ha sido alimentados por gravedad dentro de la inyección del pozo para estudiar el transporte y reactividad de partículas en un acuífero (Elliott & Zhang, 2001). La dispersión de coloides en suelos es afectado por el tamaño de partícula, pH, fuerza iónica , matriz suelo y velocidad de flujo.

La teoría de filtración, cuando es aplicada a los problemas de transporte de coloides a través de los suelos, se predice que las colisiones particulares con la matriz suelo son más frecuentes para partículas muy pequeñas (<50 nm) y mayores a 3 μm , los cuales son propensos, respectivamente a la recolección por difusión y sedimentación.

Aún para partículas de tamaño óptimo, la frecuencia de colisión puede ser en el orden de cientos por metros (Logan , 1999) . Para que las partículas sean eficientemente transportadas, casi todas las colisiones deberían ser infructuosas, la probabilidad de adherencia debería ser muy baja. Controlando las propiedades adsorptivas de partículas en suelos es por lo tanto un factor clave para su utilización efectiva. Esto es importante para prevenir la agregación, el cual conduce una eficiente filtración del coloide por un mecanismo de intercepción. Aunque esto es bien conocido que las nanopartículas de metal cero valente son agentes poderosamente reductores para hidrocarburos clorados (Matheson & Tratnyek, 1994; Campbell, Burris, Roberts, & Wells, 1997); Campbell et al.,1997)

El manejo de la tierra contaminada y agua subterránea es un problema ambiental actual, donde las actividades industriales y urbanas han dejado la presencia de elevadas concentraciones de un amplio rango de contaminantes en suelos, sedimentos y aguas superficiales y subterráneas, afectando la salud de millones de gente en el mundo.

Solo en Europa, la agencia de medio ambiente estima que la contaminación del suelo requiera una limpieza en aproximadamente 250,000 sitios en los países miembros de la EEA (siglas en inglés European Environment Agency), mientras que las actividades potencialmente contaminantes son estimadas, de tener una probabilidad de 3 millones de sitios (EEA,2007). La legislación nacional y regional ha sido consecuentemente implementada para hacer cumplir la limpieza y remediación de suelo contaminada, y la limpieza o protección de las fuentes de agua superficial y aguas subterráneas

Esto junto al reconocimiento que los métodos tradicionales de tratamiento de suelo y aguas subterráneas no son sustentables en algunas situaciones, ha dejado un incremento en investigación en el desarrollo de alternativas “in situ” y “ex situ” , para remediación de suelos y aguas. Un número de estas técnicas alternativas de remediación utiliza las propiedades adsorptivas y reductoras de hierro y sus productos minerales para remover o estabilizar contaminantes orgánicos, inorgánicos o radioactivos.

Las tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas como el bombeo y posterior tratamiento tienen grandes inconvenientes debido a su elevado costo, especialmente cuando se trata de tratamientos prolongados, y resulta difícil disminuir la concentración de los contaminantes hasta los niveles máximos permitidos (Spira, Henstock, Nathanail, & Muller, 2006; Alvarez, 2000) citado en (Cortina, Fiuza , Silva, & Litter)

En consecuencia, se están desarrollando nuevas tecnologías in-situ como la biorremediación, barreras reactivas permeables, dispersión por aire, oxidación química, extracción multifásica, atenuación natural supervisada, etc. De entre todos estos métodos, uno de los que más interés ha despertado son las barreras reactivas permeables (Gu, Watson, Phillips, & Liang, 1999; Waybrant, Blowes, & Ptacek, 1998) citado en (Cortina, Fiuza, Silva, & Litter)

d.Tecnologías basadas en nanopartículas

Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro - alrededor de una diez milésima del grosor de un cabello humano. Según esta definición, una partícula de tamaño submicrónico entra en la categoría de los materiales a nanoescala. La Iniciativa Nacional de Nanotecnología (INN) define la nanotecnología como la comprensión y la materia controlar a dimensiones entre aproximadamente 1 y 100 nanómetros, donde los fenómenos únicos permiten nuevas aplicaciones (National Nanotechnology Initiative (NNI), 2008)

Los materiales a nanoescala se pueden agrupar en tres categorías: naturales, accidentales y de ingeniería. Ejemplos de origen natural los materiales a nanoescala incluyen arcillas, materia orgánica y óxidos de hierro en el suelo, que juegan un papel importante en los procesos biogeoquímicos (Klaine, y otros, 2008). Materiales a nanoescala en el fondo entran al medio ambiente a través de emisiones a la atmósfera, las corrientes de desechos sólidos o líquidos procedentes de las instalaciones de producción de materiales a nanoescala, operaciones agrícolas, la quema de combustible, y a la intemperie (Klaine, y otros, 2008); (U.S. EPA, 2008) Materiales a nanoescala reconstituidos o fabricados están diseñados con propiedades específicas y pueden ser liberados en el medio ambiente a través de las aplicaciones industriales o

ambientales (NIOSH, 2006; U.S. EPA, 2007), los materiales nanométricos se pueden producir a través de un enfoque de "arriba a abajo", tal como mediante molienda o molienda de materiales macroescala o, más comúnmente, a través de un enfoque de "abajo hacia arriba", tales como reducción con borohidruro, que crea materiales a nanoescala de los átomos o moléculas de los componentes (Lien, Elliott, San, & Zhang, 2006; U.S. EPA, 2007).

Los materiales en nanoescala comenzaron a ser usados en una variedad de aplicaciones dentro del campo científico, medioambiente, industrial y médico. La lista abajo incluye ejemplos de nanomateriales, también como sus propiedades y usos (Gil & Parak, 2008; Powel & Kanarek, 2006) (U.S. EPA, 2007) (U.S. EPA, 2008); (Klaine, y otros, 2008) (Watlington, 2005) (Wiesner, Lowry, Alvarez, Dionysiou, & Biswas, 2006)

Los nanomateriales pueden existir naturalmente o pueden ser modificados: los nanotubos de carbón o fullerenos existen como esferas huecas (buckyballs), elipsoides o tubos (nanotubos), los cuales están compuestos enteramente de carbón. Ellos son fuertes antioxidante, son estables, tienen reactividad limitada y tienen un excelente conductividad térmica y eléctrica. Son usados en aplicaciones biomédicas, super condensador y fotovoltaicas (Powel & Kanarek, 2006)

Los óxidos metálicos en tamaño nano incluyen dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de cerio (CeO_2), and óxido de hierro (Fe_3O_4), algunos de los cuales son capaces de bloquear la luz ultravioleta. Ellos consisten en cristales semiconductores empacados, los cuales están compuestos de cientos o miles de átomos. Los usos de los óxidos metálicos incluyen aplicaciones en fotocálisis, pigmentos, drogas, diagnóstico médico y protector solar (Powel & Kanarek, 2006)

d.1 Nanotecnología: aplicaciones para remediación ambiental

Desde los comienzos de 1990s, los proyectos han tomado ventaja de las propiedades de las sustancias tales como el hierro elemental para degradar solventes clorados en plumas en aguas subterráneas. Un ejemplo in situ del tratamiento de la tecnología para solventes clorados en la plumas de agua subterránea la instalación de una zanja llena con hierro cero valente en macro escala para formar una Barrera Reactiva Permeable (BRP) (ITRC 2005). Basados en el éxito del uso de las sustancias a macroescala para remediación ambiental, los materiales a nano escala son investigados y aplicados in situ como tecnologías de reducción de contaminación. Siguiendo las breves descripciones de los materiales en nano escala para remediación ambiental

Debido al tamaño subcoloidal y estructura molecular y atómica , algunos nanomateriales han mostrado diferentes propiedades mecánicas , magnéticas , ópticas, electrónicas , catalíticas y químicas , que contribuyen a prometedoras aplicaciones en maquinaria , energía óptica, electrónica , distribución de medicamentos y diagnóstico médico (Roco, Williams, & Alivasatos, 1999; Chan, Maxwell, Gao, & Baile, 2002; Thess, y otros, 1996; Zhang, Penn, Hamers, & Bandfield, 1999) citado en (Li , Elliott, & Zhang, 2006)

Los nanomateriales, con propiedades importantes en sorbitividad y reactividad , han sido usado en purificación de agua y aire , tratamiento de aguas residuales y en remediación ambiental (Li , Elliott, & Zhang, 2006)

d.2 Nanopartículas

Se denomina nanopartícula, a toda partícula cuyo tamaño no exceda el rango de escala nanométrica, es decir que tenga un diámetro máximo de 100 nm (da Silva, 2011). Una característica que marca la diferencia entre una nanopartícula y otro tipo de estructura

de idéntica composición química, es su relación tamaño/área superficial, a menor tamaño mayor área superficial, (Adams, 2009). Existen diferentes parámetros bajo los cuales se pueden clasificar las nanopartículas, estos se indican en la Tabla 2

Tabla 2. Resumen de la clasificación de las nanopartículas. **Fuente (Rosell, 2008)& (Quinten, 2011)**

Parámetro	Clasificación	Sub clasificación
Por su origen	Natural	---
	Antropogénico deliberado	Deliberado Involuntario
Método de preparación	Procesos de fase gaseosa	Evaporación térmica y condensación
		Deposición atómica y condensación
		Expansión por irradiación supersónica
		Pulverización catódica
	Procesos de fase líquida	Reducción química Hidrólisis, fotólisis, radiólisis
	Procesos mecánicos	Molienda
		Ultrasonido Pulverización
Forma y estructura		Esferas
		Agujas
		Platos
		Fibras
		Tubos
Composición química		Metales
		Semiconductores
		Dieléctricas, óxidos
		Polímeros
		Carbón
		Biomoléculas
		Sin tratar

Modificación de superficie	Recubierto (core-shell particles)
	Pasivadas Funcionalizadas para catálisis, aplicaciones médicas y biológicas
Aplicación	Fuentes de calor fototermal Fluorescencia de marcadores biológicos Marcadores magnéticos Sensores bioquímicos Energía alternativas (celdas solares) Comunicación (almacenamiento de datos) Visualización (LEDs) Captadores de luz UV e IR

d.3 Nanopartículas de hierro en remediación ambiental

Las nanopartículas (<100 nm) discutidas en esta contribución son partículas de hierro cero valent (ZVI) que exhiben una típica estructura coreshell como se ilustra en la Figura 6

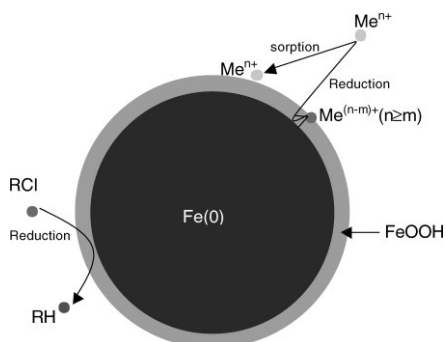


Figura 6. Modelo núcleo-revestimiento nanopartículas de hierro cero valente.

Fuente. (Li , Elliott, & Zhang, 2006)

El núcleo consiste primariamente en hierro cero valente o metálico, mientras que los óxidos de hierro II y III es el revestimiento, que está formado como un resultado de la oxidación del hierro metálico. Típicamente el hierro existe en el medioambiente como

óxidos de hierro II y III, como un resultado de la oxidación del hierro metálico y como ZVI es un material fabricado.

Hasta ahora, las aplicaciones de ZVI han estado enfocadas primariamente a la donación de electrones. Bajo condiciones ambientales el ZVI es bastante reactivo en agua y puede servir como un excelente donador de electrones, el cual es un material versátil para la remediación (Stumm & Morgan, 1996)

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre y las reacciones incluyen un mayor rol del hierro en el medioambiente en un rango importante de contaminantes. El hierro existe en el medioambiente predominantemente en dos valencias –la relativamente soluble Fe (II) hierro ferroso y altamente insoluble en agua Fe(III) siendo la forma más estable, en el medioambiente rica en oxígeno bajo condiciones de pH alcalino y neutral. El hierro cero valente (o elemental o nativo) (Fe(0)), es además encontrado bajo condiciones específicas y geológicas (en algunas rocas máficas y ultramáficas y en meteoritos, (Read, 1970)

Esto es sin embargo, rara vez formado en la superficie de la corteza terrestre debido a la alta reactividad del hierro elemental. El estado de oxidación variable del hierro, su habilidad para coordinar oxígeno, nitrógeno y átomos de sulfuro y el enlace adicional pequeñas moléculas, significa que el hierro es uno de los más importantes elementos traza y sistemas biológicos y juega un papel importante en algunas reacciones en el cuerpo humano. En el medioambiente, el hierro juega un importante rol en la movilidad, sorción y descomposición del contaminante debido a su rol como un donador de electrones (durante la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}) y en sus diferentes formas minerales, como precipitado/sorbente substrato. El precipitado amorfo del oxihidroxido de hierro (HFO) son conocidos por ser particularmente sorbentes efectivos de un rango de contaminantes (Bendell-Young & Harvey, 1992; Cundy & Croudace, 1995; Cundy

& Hopkinson , 2005), debido a su alta reactividad y superficie de área específica. En efecto, la remoción de los contaminantes de aguas residuales a través de la precipitación de óxidos férricos es una metodología estabilizada en un número de procesos industriales, por ejemplo el uso de lodos de alta densidad, para control de arsénico en efluentes provenientes la industria minera y en el tratamiento de efluentes con colorantes (Kumar , Srimurali, & Karthikeyan , 2007). Con el tiempo , sin embargo , los HFO gradualmente se transforman a formas más ordenadas tales como la goetita o la hematita , los cuales han reducido las áreas de superficie y son generalmente menos reactivos y efectivos sorbentes de sustratos (Smedley & Kinniburgh, 2002) citado en (Cundy & Hopkinson , 2005) Los metales sorbentes y radionucleidos pueden ser absorbidos en la superficie, coprecipitados o incorporados dentro de la estructura. Los que no son óxidos de hierro como los sulfitos, carbonatos, y fosfatos , además actúan como sorbentes efectivos o coprecipitantes de un rango de contaminantes.

El almacenamiento a largo plazo de metales contaminantes y radionucleidos sobre en fases de óxidos y oxihidróxidos de hierro es sin embargo dependiente de del pH y Eh, como reacciones de reducción químicas o microbiológicas o un incremento en la acidez puede permitir “breakdown” y solubilización de las fases del hierro y la liberación de contaminantes asociados (Smedley & Kinniburgh, 2002)

Una clara ilustración de esto es en la liberación reductiva del óxido de hierro asociado con arsénico rico en sedimentos orgánicos aluviales , en el delta de Bengal , el cual ha causado extensiva contaminación de agua subterránea y una gran escala de problemas ambientales en la población local.

Similarmente, la adsorción de contaminante con sulfuros de hierro, carbonatos y fosfatos es alta dependiendo de las condiciones de Eh/pH y además puede ser

reversible. En el caso de sulfuros de hierro, un ejemplo importante es la liberación de los metales oxidados de la pirita y aguas de desechos de minería ricos en marcasita, expuesto al aire y agua durante las operaciones de minería. En este caso, la oxidación del sulfuro de hierro (y oxidación de otros sulfuros metálicos), junto con la oxidación del hierro ferroso y la hidrólisis de hierro férrico, puede generar ácidos de drenaje de minería trazas de metal enriquecidos, causando severa degradación medioambiental (Kalin, Fyson, & Wheeler, 2006; Blodau, 2006)

Algunas de las reacciones involucran Fe en suelos, sedimentos y agua subterránea son mediados por microorganismos, con Fe(III) actúa como el dominante aceptor de electrones para la respiración microbiana, en algunos medio ambientes subsuperficiales. Las reacciones mediadas por microorganismos que involucran Fe han sido demostrados en liberación y secuestro de contaminantes, ejemplo la actividad del Fe (III) reducido los micro-organismos puede reducir y precipitar un rango de metales contaminantes con valencia alta tales como U, Cr, Tc a través de la reducción enzimática directa y la reducción indirecta catalizada por biogénico Fe(II), pero puede además liberar metales trazas formando enlaces entre las fases de Fe(III) (Lloyd, 2003)

El uso de una tecnología basada en el hierro, para remediación en suelos y aguas subterráneas está rápidamente desarrollada en campo, con un rango de técnicas propuestas las cuales hacen uso del hierro como un reductor, o como sorbente, el cual ha estado probado en varias escalas de aplicación. La habilidad del hierro (en las formas de cero valente y como Fe^{2+}), para reducir (y también inmovilizar o reducir su disponibilidad) elementos como Cr y Tc o para dechlorinar varios compuestos orgánicos contaminantes en aguas subterráneas han sido demostrado en escala del laboratorio y en pruebas de campo (Liang, Moline, Kamolpornwijit, & West, 2005;

Puls , Paul , & Powell, 1999; CL:AIRE. , 2007; Kim , Shea, Yang , & Kim , 2007; Ludwig , y otros, 2007)

El hierro cero valente ha demostrado que es un poderoso agente reductor capaz de reducir algunos metanos, etanos, etenos halogenados y otros compuestos halogenados a temperatura ambiente (e.g. Deng and Hu, 2001) ejemplo:



d.4 Nanopartículas de Fe(0) y Mecanismo Fenton

La oxidación química de moléculas orgánicas es un método poderoso para la degradación de contaminantes de aguas contaminadas. La oxidación esta basada en la acción de radical hidroxilo (OH), generado en la solución acuosa por el reactivo Fenton el cual es una combinación de Fe^{2+} y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en solución acuosa. El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Pignatello, Oliveros, & MacKay, 2006). Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido, para la formación de radicales $^{\circ}\text{OH}$. A la combinación de H_2O_2 y sales de hierro se denomina reactivo Fenton (Ghosh, Samanta, & Ray, 2010; Neyens & Baeyens, 2003).(Ver Figura 7)

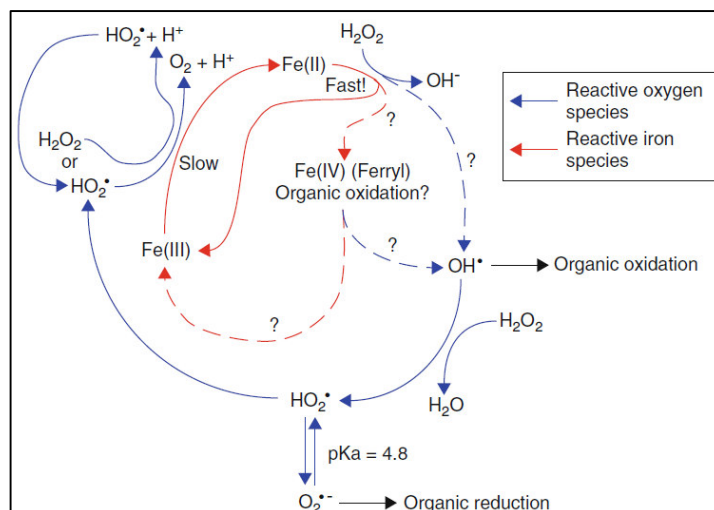


Figura 7. Esquema propuesto de reacciones para intermedios reactivos formados por peróxido de hidrógeno cuando es catalizado por especies de hierro soluble . **Fuente** (Villacreces, 2013)

d.5 Nanopartículas de hierro como herramientas para remediación de suelos y aguas subterráneas

El reciente desarrollo del campo de la nanotecnología ha conducido a un considerable volumen de investigación en el uso de nanopartículas de hierro como herramientas de remediación de suelo y aguas subterráneas. El uso de nanopartículas de hierro para remediar el suelo y aguas subterráneas permite mejorar la reactividad del área superficial y /o mejorar la movilidad de la escala nanométrica de las nanopartículas de hierro, para producir limpiezas más rápidas o costo-efectivas comparadas con las tecnologías que utilizan hierro convencional (USEPA, 2007) .

Los estudios de laboratorio ha indicado que las nanopartículas de hierro pueden efectivamente remediar un rango de compuestos orgánicos clorados en aguas subterráneas, incluyendo metanos clorados, etanos, bencenos y bifenilos clorados, principalmente usando hierro cero valente (ZVI) como un mayor agente reductor (Elliott & Zhang , 2001). Adicionalmente (Quinn , y otros, 2005) indican que el

potencial de las nanopartículas de hierro cero valente, no solamente trata de disolver solventes clorinados in situ, sino que además remedia la fase líquida no acuosa densa (DNAPL siglas en inglés Dense Nonaqueous Phase Liquid) en acuíferos contaminados .

Se ha realizado ensayos en campo sobre la eficacia en la remediación de aguas subterráneas basadas en nanopartículas de hierro (Elliott & Zhang , 2001 ; Zhang W. , 2003; ITRC., 2005).

Las partículas usadas son típicamente inyectadas como lodos directamente en la superficie para remediar la pluma de agua subterránea contaminada o zonas de fuentes contaminadas, evitando la necesidad de métodos de excavación intrusiva y puede ser suspendida en un fluido hidrofóbico (ej inyectado como una emulsión) para prevenir aglomeración de partículas y mejorar la reactividad y movilidad.

Las nanopartículas por si mismas comúnmente consisten en nanopartículas de hierro cero valente o nanopartículas metálicas (nanopartículas de hierro cubiertas con metales catalizadores como Pd y Pt). Algunas tecnologías hacen uso de propiedades magnéticas de ciertos tipos de minerales (ej Fe_3O_4) como un tratamiento de post separación (Yantasee , y otros, 2007).

La alta eficiencia en remediación ha sido observada en ensayos en campo en USA, O'Hara et al. (2006) y Quinn et al. (2005) , donde se han reportado reducciones substanciales en concentraciones en suelo (mayores que el 80%) de DNAPL de el tricloroetileno (TCE) y con reducciones significantes de TCE en aguas subterráneas (del (60% al 100% de reducción) durante una demostración a escala en campo de la inyección de emulsificante de nanopartículas de hierro cero valente en Cabo Cañaberal –Estación de la Fuerzas Aérea , Florida , USA.

Los ensayos de remediación pilotos en Jacksonville and Lakehurst (USA) usando nanopartículas bimetálicas, sin embargo, muestran algunos resultados prominentes específicamente en reducción en concentraciones de TCE en algunos pozos, donde generalmente es menor el éxito , que estos usando nanopartículas de hierro cero valente emulsificadas, posiblemente debido a la temprana pasivación de las nanopartículas usadas , o uso de un insuficiente de alto contenido de hierro en el suelo para generar condiciones reductoras en los acuíferos tratados (Gavaskar , Tatar , & Condit , 2005. September.)

Mientras que ha existido mucho énfasis en el uso de las nanopartículas de hierro para remover el DNAPL y otros organismos contaminantes, la utilidad de las nanopartículas de hierro en remoción o estabilización metálica y contaminantes metálicos ha sido también demostrado en una variedad de aguas y suelos.

d.6 Nanopartículas sintetizadas con extractos frutas

Las nanopartículas pueden ser sintetizadas usando borohidruro de sodio NaBH como agente reductor (Sun, Li, Cao , & Zhang , 2012). Varios método físico y químicos han sido aplicados para la obtención de nanopartículas de hierro de tamaños y morfologías particulares . La agregación de estas nanopartículas dentro de la cadena estructurada es una de las bien conocidas características , las cuales son responsables de reducir la superficie de área. La estabilidad de las nanopartículas contra la agregación puede ser mejorada por repulsión electrostática , aplicando surfactantes orgánicos o usando agentes “capping” (Sun, Li, & Zhang, 2007)

Otro enfoque que podría servir a este objetivo es sintetizar nanopartículas con la presencia de material orgánico de soporte, la síntesis verde de nanopartículas de hierro es involucrado este método , que se debería impartir estérica de las nanopartículas de

hierro para evitar la agregación y evitar el uso de borohidruro de sodio como agente reductor en la rutina de síntesis, debido a que este químico es corrosivo y tiene una alta inflamabilidad (Hoag, 2009). Recientemente se ha sintetizado exitosamente nanopartículas de hierro utilizando extractos de te verde han sido reportados (Hoag, 2009; Nadagouda, Castle, Murdock, Hussain, & Varma, 2010; Njagi, 2011)

En este trabajo, las nanopartículas de hierro fueron rápidamente sintetizadas usando extractos de capulí y mortiño, estas frutas es conocido que contienen polifenoles que actúan como agentes reductores y estabilizantes. La síntesis y aplicación de este material es efectivo para la remoción de HTPs.

d.6.1 *Vaccinium floribundum* *Vaccinium floribundum* (Mortiño)

El mortiño (*Vaccinium floribundum*) es una fruta de la familia de las Ericáceas que crece en forma silvestre en los páramos o zonas húmedas de las montañas de Ecuador y Colombia, entre 1400 y 4350 metros de altura sobre el nivel del mar (Torres, Trujillo, & Arahana, 2010). Es un arbusto pequeño que excepcionalmente puede alcanzar 1.5 m de altura. La fruta es una baya esférica azul de menos de 1 cm de diámetro (Torres, Trujillo, & Arahana, 2010) El fruto de madurez óptima varía entre los 5 y 8 mm de diámetro, es carnoso, de piel lisa y a veces cuenta con una cubierta cerosa (Sanjinés, Øllgaard, & Balslev, 2006; Aguilar, Hidalgo, & Ulloa, 2009) Estudios anteriores han determinado que el mortiño en estado fresco tiene una alta actividad antioxidante (1200 mgTrolox/100g de acuerdo a Vasco et al., 2009). Hasta el momento no se han realizado estudios sobre la actividad antioxidante de esta fruta después de haber sido sometida a procesamiento térmico. Tanto la temperatura como el tiempo de cocción pueden afectar las propiedades antioxidantes de las frutas y verduras, ya sea aumentando o disminuyendo esta actividad (Jimenez, 2009). Hasta la fecha, se ha

investigado poco acerca de este fruto andino pero sus propiedades de alto interés la convierten en una especie importante para el desarrollo no sólo a nivel agrícola sino también a nivel industrial (Torres, Trujillo , & Arahana, 2010)

d.6.2 *Prunus serotina* *Prunus serotina* (Capulí)

El capulí, *Prunus serotina* *Prunus serotina* subsp. capulí, es una especie frutal arbórea, silvestre y de rápido crecimiento que pertenece a la familia Rosaceae (Fresnedo, Segura, & Muratalla, 2011; Pairen, Jacquemart , & Potter, 2008; Downey & Iezzoni, 2000; Ulloa & Moller, 1995) citado en (Intriago & Torres, 2013). Es tetraploide ($2n = 32$) y se considera que se generó a través de un proceso de aloploidización espontánea. Tiene flores blancas dispuestas en racimos delgados, las cuales poseen cáliz lobulado semejante a un cono invertido y cinco pétalos redondos. Los frutos son drupas globosas, lampiñas, carnosas, de corteza fina, que poseen una semilla dura. Al inicio de su fase de maduración, el fruto es de color rojo oscuro; luego, adquiere una tonalidad negra rojiza (CONABIO, 2012; Mille, 1942; Popenoe & Pachano , 1922) .

d.6.3 Polifenoles

Las sustancias fenólicas o polifenoles constituyen un grupo muy numeroso de sustancias que incluyen familias de compuestos con estructuras diversas, desde algunas relativamente simples, como los derivados de ácidos fenólicos, hasta moléculas poliméricas de relativamente elevada masa molecular, como los taninos hidrolizables y condensados. Los polifenoles pueden ser divididos en varios subgrupos atendiendo a su estructura básica. Los flavonoides, con estructura básica C6-C3-C6, incluyen a las antocianinas, los flavonoles y flavonas, las flavanonas, chalconas y dihidrochalconas, las isoflavonas y los flavan-3-oles. Otro subgrupo importante es el de los fenil propanoides que incluye a los derivados de ácidos hidroxicinámicos

(cafeico, ferúlico, sinápico, p-cumárico). También tienen importancia los estilbenoides (resveratrol) y los derivados del benzoico (ácido gálico y elágico, etc.).(Ver Figura 8) (Tomás-Barberán, 2003).

Existen varias clases y subclases de polifenoles que se definen en función del número de anillos fenólicos que poseen y de los elementos estructurales que presentan estos anillos. Los principales grupos de polifenoles son: ácidos fenólicos (derivados del ácido hidroxibenzoico o del ácido hidroxicinámico), estilbenos, lignanos, alcoholes fenólicos y flavonoides (Ver Figura 8) . (Quiñonez , Miguel, & Aleixandre, 2012).

Desde el punto de vista de su actividad biológica muchos polifenoles tienen propiedades captadoras de radicales libres, lo que les confiere actividad antioxidante (Tomás-Barberán, 2003)

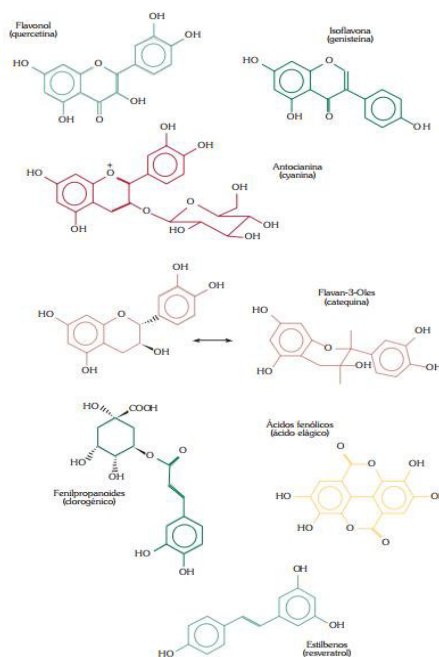


Figura 8. Principales grupos de polifenoles de los alimentos. **Fuente** (Tomás-Barberán, 2003)

2.4 Marco Conceptual o Glosario

- **Hidrocarburos totales de petróleo** Medida de una concentración o masa de los constituyentes hidrocarburos de petróleo en una dada cantidad de suelo o agua.
- **Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier** Se usa para la identificación y el estudio de los grupos funcionales de las moléculas que componen el material a analizar (ANDREAH, 2016)
- **Dinamic Light Scattering Particle Size Analyzer** es una técnica en física que se puede usar para determinar el perfil de distribución de tamaño de partículas pequeñas en suspensión o polímeros en solución (Berne & Pecora, 2000)
- **Microscopia Electrónica de Transmisión** es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del MET tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina (Servicio de Microscopia Electronica, 2012)
- **Ultravioleta Visible** se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia (Jentoft, 2004)
- **Difracción de Rayos X** está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación, permite la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina (Instrumentación Científica, 2017)

- **Cromatografía de Gas** técnica de separación de muestras complejas volátiles, separadas en fase gaseosa con peso molecular menor a 1000 (Skoog & West, 1994)
- **Pluma de contaminación** concentración de contaminante presente en un sector determinado. Puede expandirse (aumento del área contaminada, mantenerse estable o contraerse (reducción del área contaminada) (Glosario Medio Ambiente, 2016)

CAPÍTULO 3 : METODOLOGÍA

3. Participantes

El desarrollo del proyecto fue posible debido a la colaboración técnica y científica del Ing. Luis H. Cumbal, Ph.D como Director de proyecto, quien pertenece a la Universidad de la Fuerzas Armadas-ESPE y la asesoría científica del Dr. Oscar Tinoco Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Los ensayos de cromatografía de gases se realizaron en el Laboratorio de Medio Ambiente de la Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE. También se enviaron muestras para su análisis y comparación a los Laboratorios Acreditado : Lassa y Gruntec Quito-Ecuador .

Los análisis de MET, DRX , fueron realizados en el Centro de Microscopia de CENCINAT (Sangolquí –Ecuador) con la colaboración de PhD. Alexis Debut, PhD Carlos Arroyo e Ing. Andrea Vaca. los análisis de DDL y UV-VIS fueron realizados en el Laboratorio de Análisis del CENCINAT.

La espectroscopía FT-IR fue realizada en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador, con la colaboración de la Ing. Salomé Galeas.

Los estudios de suelo fueron analizados en Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos de Materiales Politécnica Nacional.

3.1 Zona de estudio

El proyecto de investigación se realizó en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) de la Universidad de las Fuerzas Armadas- ESPE, provincia de Pichincha, Cantón Rumiñahui, Sangolquí. Ubicación Geográfica: 0°,18'53'',52° S.

El fruto de *P. serotina* utilizado fue adquirido en la Empresa Pública Metropolitana del Mercado Mayorista, ubicado en el sector sur de Quito, provincia de Pichincha - Ecuador.

El fruto del *Vaccinium floribundum* fue comprado a un proveedor que trajo la fruta de la provincia de Chimborazo-Ecuador.

Los suelos, aguas y petróleo utilizados en los ensayos fueron de origen parroquia de San Carlos provincia de Francisco de Orellana-Ecuador

3.2 Período de Investigación

4 años a partir del mes de marzo del 2013 hasta el mes de octubre del 2017.

3.3 Diseño experimental y/o estadístico

La investigación ha seguido el enfoque cuantitativo y constituye una investigación aplicada, con nivel explicativo y con diseño experimental fue de tipo factorial, (Ver Figura 8)

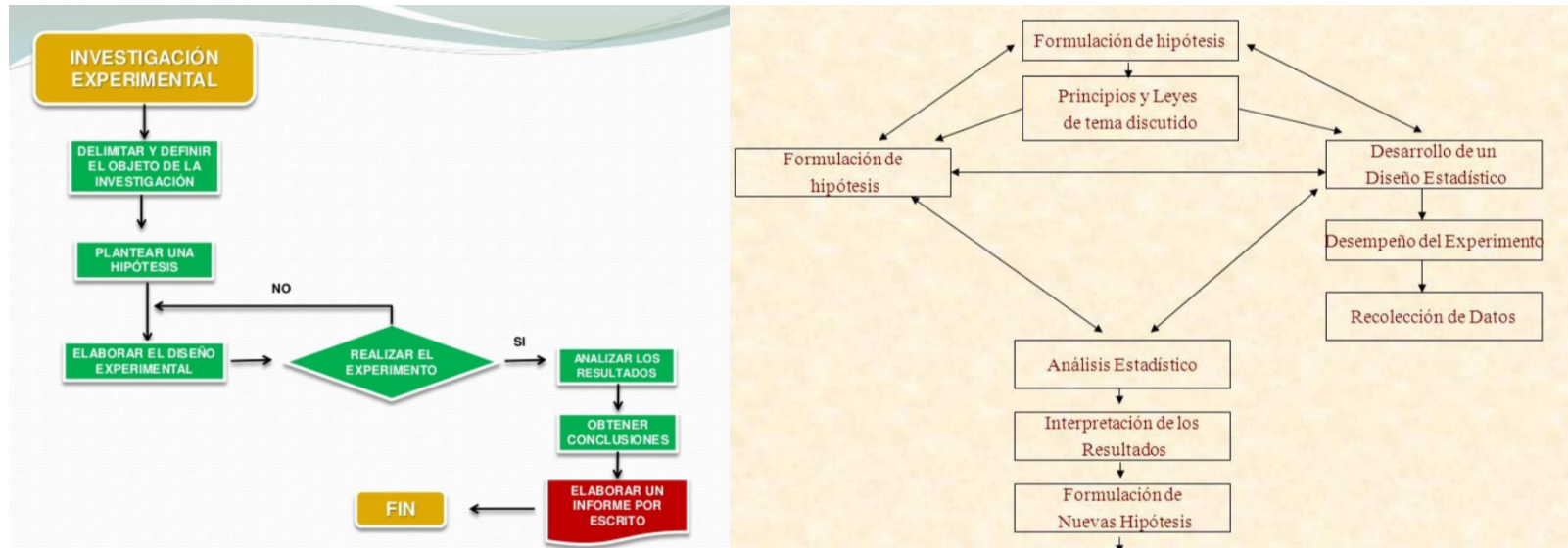


Figura 9. Diagrama de Flujo de Investigación Experimental. Fuente (Gutierrez 2014; Allende 2002)

Protocolos de obtención de extracto de frutal

Se realizó los siguientes protocolos en la fruta del capulí, para la extracción de los polifenoles y su posterior determinación de su concentración

- 1 extracto de la piel de *P. serotina* seca luego de 2 horas de extracción,
- 2 extracto de la piel de *P. serotina* seca luego de 2 días de extracción,
- 3 extracto de la pulpa de *P. serotina* luego de 2 horas de extracción,
- 4 extracto de la pulpa de *P. serotina* luego de 2 días de extracción,
- 5 extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 horas de extracción,
- 6 extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 días de extracción. Blancos de cada tratamiento.**

En todos los tratamientos se utilizó el rotavapor para separar el extracto del solvente etanol (Ver figura



Figura 10. Rotavapor Marca Buchi 850 y extracto de *Vaccinium floribundum*. Autor. Murgueitio 2015

Caracterización del extracto frutal concentrado

Con el fin de caracterizar el extracto frutal concentrado, se midió la longitud de onda (nm) del espectro de color y el porcentaje de saturación , contenido total de polifenoles (CTP) y capacidad antioxidante con el espectrofotómetro UV-Visible analytikjena

SPECORD S600, los estudios de FTIR, se lo realizó en el Laboratorio de la Politécnica Nacional.

a.Determinación del contenido total de polifenoles (CTP), por el método de Folin-Ciocalteu.

Las frutas fueron compradas en el mercado mayorista de la ciudad de Quito, seleccionando la que se encontraba en óptimas condiciones. La limpieza se la realizó con agua potable y con agua destilada varias veces, posteriormente se obtuvo el extracto de la fruta, mediante tres procedimientos para determinar posteriormente con cual se obtiene la máxima concentración de polifenoles. Para obtener una mayor concentración de polifenol, el extracto de *V.floribundum* se sonicó en un procesador ultrasónico CV33-Daigger, después de que el extracto se concentró en un evaporador rotatorio y finalmente se determinó la concentración de polifenoles, que aumentó. Los polifenoles en los extractos de capulí y mortiño se encontraban en concentraciones de 1494 ± 385 (mg GAE / 100 g de muestra) y 2167 ± 835 (mg GAE / 100 g de muestra), respectivamente (Murgueitio, y otros, 2017).

Se resolvió determinar que parte de la fruta sería la que tendría una mayor concentración de polifenoles, por tanto se realizó una evaluación de la concentración de los polifenoles en los diferentes extractos de capulí, empleando un diseño experimental factorial (AxB). El factor A: Tipo de material vegetal, con tres niveles: A1: Piel seca, A2: Pulpa fresca, y A3: Pulpa-piel fresca; y el factor B: Tiempo de agitación en el proceso de extracción, con dos niveles B1: dos horas y B2: dos días. Por lo tanto, este diseño factorial consta de 6 tratamientos con 4 repeticiones más 1 blanco por cada tratamiento, sumando un total de 30 observaciones. En la Tabla 3, se describen las variables dependientes e independientes de esta fase de estudio.

Tabla 3. Variables consideradas en la fase de Determinación de Polifenoles totales de extractos de *P. serotina*

Variables		Factor a determinar
Dependiente	Polifenoles Totales	Concentración (mgA.G/L)
Independiente	Material vegetal usado	Tipo de material vegetal a utilizar
	Duración de la extracción	Tiempo (horas)

La CTP de los extractos frutales se determinaron por el método de Folin-Ciocalteu modificado, usando etanol absoluto anhidro analítico de concentración 99.90% J.T. Baker como solvente, y las soluciones de: a) 5000 ppm de ácido gálico, b) NaHCO₃ al 7.5% y c) el reactivo del Folin-Ciocalteu al 10%; la reacción de revelación fue a 45°C por 15 minutos, se realizó la curva de calibración con 6 puntos de referencia. Para medir las absorbancias se utilizó el espectrofotómetro UV/Visible analytikjena SPECORD S600 a una longitud de onda de 765nm.

b. Para el mortiño al ser una fruta compacta se consideró utilizar toda la fruta para determinar el contenido de los polifenoles. Sin embargo para el capulí, dada su estructura de pulpa, cáscara y semilla.

Determinación de la capacidad antioxidante método DPPH.

Se basa en el protocolo descrito por (Kuskoski, Asuero, Troncoso, Mancini-Filho, & Fett, 2005) y desarrollado por (Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, 1995). En breve este método se basa en la reducción de la absorbancia del radical DPPH medida a 515 nm, por la aplicación de antioxidantes. Se mide la absorbancia del radical DPPH 100 μ M (3,9 mL) disuelto en metanol al 80 %, a la longitud de onda de 517 nm. Se añade 0,1 mL de la muestra o patrón, la mezcla se homogeniza cuidadosamente, y se mantiene en la oscuridad durante 30 minutos. Las medidas de absorbancia a 517 nm se realizan antes de añadir la muestra (A) y pasados los 30 y 60 minutos. La concentración de DPPH 0 en el medio de reacción se calcula a partir de una curva de calibrado obtenida por regresión lineal. Los resultados se expresan en TEAC, o sea, actividad equivalente a Trolox (μ M/g de muestra peso fresco). Los datos bibliográficos se utilizaron para conocer y comparar la capacidad antioxidante de los extractos de frutas utilizados (Vasco, Ruales, & Kamal-Eldin, 2008) (Zapata, Piedrahita, & Rojano, 2014) (Roldan, 2012)

Biosíntesis de nanopartículas

Protocolo Biosíntesis de nanopartículas Fe^0 mediante los extractos de capulí (*Prunus serotina* *Prunus serotina*) y mortiño (*Vaccinium floribundum*)

En esta sección se describe la ruta de síntesis eco-amigable para obtener nanopartículas de Fe^0 en solución acuosa a temperatura ambiente, usando el extracto de estas plantas endémicas de Ecuador.

Las nanopartículas de hierro cero-valente fueron sintetizadas a temperatura ambiente por método de precipitación utilizando extractos de los frutos de mortiño y capulí como agentes reductores y estabilizadores (Murgueitio, Cumbal, Debut, & Landívar, 2016).

Se prepararon extractos de frutas (cáscara y pulpa) por maceración con etanol y agitación magnética durante 48 h en la oscuridad. A continuación, los extractos se filtraron tres veces para minimizar el paso de partículas a través del papel de filtro de 1 mm de diámetro y el filtro milipore millex-GV PVDF hidrófilo (0,22 μm).

Se prepararon soluciones de 0,5 M, 0,1 M, 0,001 M de FeCl_3 (Fisher Scientific lote 130298). como precursores de hierro de cero valente . El pH del extracto frutal se fijó entre 9-10 con una solución de NaOH 4M. Posteriormente, el extracto se añadió a las soluciones de FeCl_3 en una relación de volumen de 10:1 y 2: 1, respectivamente. El desarrollo de un precipitado negro en el matraz fue una indicativo de la formación de nanopartículas de cero valencia, en todos los casos. Por otra parte, se prepararon nanopartículas sólidas, mediante evaporación de agua colocando la solución líquida en una plancha de calentamiento (DLab M57-H550-5), con una línea de gas nitrógeno en una campana de extracción durante dos horas. Finalmente, la muestra sólida se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar los cristales de cloruro de sodio.

Caracterización de las nanopartículas

3.4 a.Distribución del tamaño de partícula

La caracterización de la distribución de tamaño de las diferentes soluciones de nanopartículas, se realizaron con un analizador de partículas submicrónicas HORIBA LB-550 (ver Figura **11**), conectado a una computadora (interfaz estándar del tipo SCSI que utiliza un software). Se basa en el principio de la dispersión de luz dinámica, para medir el tamaño de las partículas en un rango de tamaño comprendido entre 0.001 y 6 μm o entre 1 y 6000 nm. El principio de la dispersión de luz dinámica para determinar el tamaño de las partículas en una suspensión acuosa se basa en el movimiento

browniano de las partículas en dicha suspensión, dicho movimiento causa un efecto Doppler en la frecuencia de la luz incidente, es decir un desplazamiento o cambio de frecuencia en la onda del láser que incide en un detector óptico. La cantidad del desplazamiento en la frecuencia de la luz está relacionado con el movimiento browniano, y este a su vez se relaciona con el tamaño de las partículas en suspensión. El detector óptico escanea la intensidad de luz dispersada en diferentes ángulos, y mediante una serie de algoritmos se puede determinar el tamaño de las partículas. Así las partículas mas grandes dispersan la luz en ángulos relativamente menores a la luz dispersada por las partículas más pequeñas (HORIBA,1999) citado en (Cumbal & Delgado, 2011).



Figura 11. Analizador de partículas submicrónicas Horiba LB-550. **Fuente. Autor 2014**

Al no existir un método estandarizado para medir el tamaño de nanopartículas en una suspensión acuosa, se utilizó como referencia el método sugerido por el fabricante del equipo HORIBA LB-550. Así para poder determinar el tamaño de las nanopartículas de hierro cero valente en el analizador, primero se realizó una curva de calibración utilizando dos estándares comerciales Thermo Scientific de microesferas poliméricas suspendidas en agua, cuyos tamaños de partícula corresponden a 20 y 100 nm

respectivamente. La lectura de las soluciones de nanopartículas de hierro elemental, se realiza inmediatamente después de su síntesis para evitar la oxidación de las mismas. La distribución del tamaño de las nanopartículas fue procesada en el software del equipo información de las propiedades ópticas de la muestra, en este caso el índice de refracción del hierro (Ver Tabla 4)

Se probaron relaciones de volúmenes de FeCl_3 y extracto frutal dependiendo de la concentración de solución salina como se indica en la y se discriminaron resultados usando el analizador de tamaño de nanopartículas (DLS, por sus siglas en inglés: Dinamic Light Scattering) HORIBA LB-550, y la formación de algún precipitado.

Tabla 4. Relaciones de volúmenes probadas en la síntesis de nanopartículas de Fe(0).

Concentración de FeCl_3	Relaciones de volumen FeCl_3: extracto
0.1M	10:1, 10:2, 10:3, 10:4, 10:5, 10:6
0.01M	50:1, 20:1, 10:1, 20:3
0.001M	25:1, 10:1, 20:3, 10:2

Para realizar las mediciones en el DDL, se diluyeron dos gotas de nanopartículas filtradas por $0.22\mu\text{m}$ en 8mL de agua destilada, se colocaron en una celda plástica para DDL y se realizaron 5 mediciones. En la Tabla 5, se encuentran las condiciones bajo las cuales se trabaja en el DDL para medir una muestra orgánica.

Tabla 5. Condiciones del DDL para medir una muestra orgánica. **Fuente (LB-550, 2003)**

Condiciones	Detalle
Condiciones de medición	Tiempo de muestreo 100

Condiciones Próxima Medición	Distribución gráfico	Distribución de la forma	Estándar
		Nivel de Cálculo	50
		Distribution Base	Volumen
	Indice de Refracción	Axis Type	Bar
		Muestra	Organica Simple
		Dispersante	Agua

b.Análisis de Espectroscopia Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

Las muestras de los extractos frutales de *Prunus serotina* *Prunus serotina* y *Vaccinium floribundum* y las soluciones de nanopartículas, fueron analizadas en el laboratorio de Nuevos Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador, con el método de espectroscopía de infrarrojo con la transformada de Fourier con espectrofotómetro Perkin Elmer Frontier. El infrarrojo es un tipo de radiación electromagnética cuya longitud de onda es más larga que la de la luz visible pero más corta que la de las microondas (Jun, Krishnamurthy, Irudayaraj, & Demirci, 2011). Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración y guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas, la cual se considera una propiedad física única y por tanto característica de dicha molécula, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

c. Caracterización del tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las muestras fueron procesadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro de Nanociencia y Nanotecnología. UFA-ESPE (Sangolquí –Ecuador). El protocolo consistió en dejar evaporar una gota de la suspensión coloidal de nanopartículas, sobre rejillas de Cu recubiertas con carbono, con el posterior análisis en un Microscopio Electrónico de Transmisión marca FEI, modelo Tecnai Spirit Twin y operado a 80 kV.

d. Determinación de la esfericidad, grado de circularidad, esfericidad circular inscrita, redondez

El análisis se realizó en un programa libre desarrollado por El Dr. Carlos Arroyo (Laboratorio de Microscopía Electrónica CENCINAT), con el que se procesan las imágenes del MET y se el calcula de esfericidad, grado de circularidad, esfericidad circular inscrita, redondez (Ver Figura 12). Utilizando las siguientes ecuaciones 1,2,3 y 4

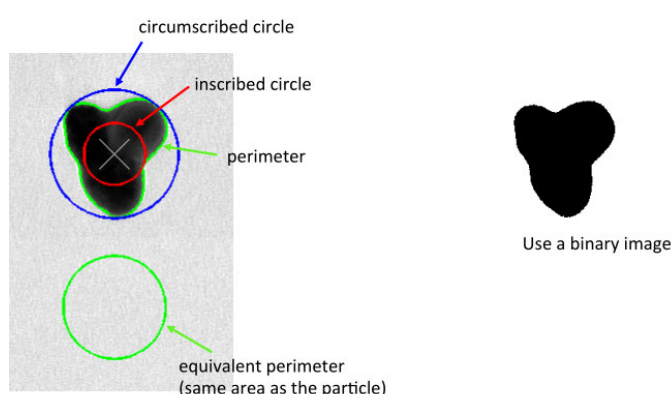


Figura 12. Análisis para la determinación de la esfericidad, grado de circularidad, esfericidad circular inscrita, redondez.

Fuente: Laboratorio Microscopia Electrónica 2016

$$\text{Degree of circularity} = \frac{\text{equivalent perimeter}}{\text{perimeter}}$$

Ec.1

$$\text{Roundness} = \frac{4 \pi \text{ Area}}{(\text{perimeter})^2}$$

Ec.2

$$\text{Inscribed circle sphericity} = \frac{\text{circumscribed} - \text{inscribed}}{\text{circumscribed radius}}$$

Ec.3

$$\text{Sphericity} = \frac{\text{equivalent radius}}{\text{circumscribed radius}}$$

Ec.4

e.Análisis de difracción de rayos X

La composición mineral de las nanopartículas fueron realizadas con un difractómetro de rayos- X (EMPYREAN, PANalytical) con configuración $\theta-2\theta$ (generador-detector), equipado con un disco de cobre de emite Rayos X a una longitud de onda de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

Se colocó un volumen de solución de nanopartículas frescas en un frasco boeco y se incineraron a 480°C en una plancha de calentamiento CORNING C-500 con un sistema de corriente de N_2 gaseosa continua , permitiendo la salida del gas de combustión hasta sequedad de la muestra.

La muestra de color negro, fue triturada y colocada sobre una placa de silicio, ver, y se analizó en el difractor de rayos X PANalytical EMPYREAN, del laboratorio de microscopía electrónica del CENCINAT.

f. Análisis de Espectroscopia UV-Vis.

Se usó el espectrofotómetro UV/Visible analytikjena SPECORD S600 Analytikjena Made in Germany, para obtener el espectro de absorción versus longitud de onda en función del tiempo.

Los espectros de absorción óptica de las soluciones coloidales de nanopartículas de hierro, fueron obtenidos en un rango de longitud de onda de 200nm-800nm. La línea base fue obtenida empleando agua desionizada como referencia. Las soluciones coloidales fueron diluidas 1:5 con agua desionizada previo al análisis.

En una celda de cuarzo se colocó agua destilada (blanco de medición), se encendió y se colocaron microvolúmenes de muestra hasta obtener el espectro de absorción sin ruido y que la máxima amplitud alcance una absorbancia, sin mover la celda con la muestra de su lugar. Se midieron los espectros a diferentes tiempos con el fin de estudiar la estabilidad de las nanopartículas, para obtener el espectro de absorción versus longitud de onda en función del tiempo.

a. Remoción de HTPs y análisis mediante cromatografía de gases.

Se siguió el método EPA 3550b de separación ultrasónica para orgánicos semivolátiles y no volátiles desde muestras sólidas que contienen alta concentración de contaminante, usando un ultrasonificador (marca Cole-Palmer, modelo 08855-10). Posteriormente se centrifugó la muestra a 3000 revoluciones por minuto (RPM) por

10 minutos y se concentró el extracto resultante a 45°C en una estufa (WiseVen, WOF-50) hasta llegar a un volumen de 2mL.

3.5 Especificaciones de la cromatografía de gases

Para determinar la concentración del crudo de petróleo del suelo antes y después de la aplicación del tratamiento con nanopartículas se usó cromatografía de gases, se utilizó Helio con flujo 3mL/min como gas portador, Hidrógeno a 40mL/min y Aire a 300mL/min y se inyectaron las muestras en modo “Splitless”.

Para controlar la cromatografía se creó un método en el programa Total Chrome Navigator del cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, Clarus 400). Se siguieron las recomendaciones del método “EPA 8015C DRO”, con modificación en temperaturas de tal manera que al final de la cromatografía estas lleguen hasta las más altas permitidas por el fabricante de la columna de cromatografía, con el fin de eliminar cualquier residuo de contaminante que pudiera intervenir con futuros análisis. Las especificaciones del método se detallan en la tabla y se corrieron las muestras con una atenuación del detector de -4 (Ver Tabla 6)

Tabla 6. Parámetros del método de cromatografía de gases. **Fuente:** (Claurus 500/580 GC, 2010)

		Injector Manual	320°C
		Detector FID	325°C
Oven			
	Ramp. Rate (15°C/min)	Temp.(°C)	Hold
Initial	0	50	2,
1	15	330	9,00

a. Elaboración de la curva de calibración (contaminante Petróleo 22°API).

Se sintetizaron soluciones estándar para elaborar la curva de calibración usando petróleo 22°API como contaminante y diclorometano (Fisher Scientific) como solvente (EPA 8015C DRO). La curva de calibración fue de 5 puntos 2000 ppm, 5000 ppm, 8000 ppm, 10000 ppm, y 12000 ppm (Ver Tabla 7)

Elaboración de la curva de calibración (contaminante Petróleo 22°API).

Se sintetizaron soluciones estándar para elaborar la curva de calibración usando petróleo 22°API como contaminante y diclorometano (Fisher Scientific) como solvente (EPA 8015C DRO). La curva de calibración fue de 5 puntos 2000 ppm, 5000 ppm, 8000 ppm, 10000 ppm, y 12000 ppm (Ver Tabla 7)

Tabla 7. Niveles de Calibración. Fuente: Cromatógrafo Claurus Perkin Elmer 500

Calibration Level		
Level Name	Amount	Area
S3	2000.0000	2064286.70
S4	5000.0000	5493269.29
S5	8000.0000	8018275.30
S6	10000.0000	10559137.96
S7	12000.0000	14201301.71

Curva de calibración: $Y = (-247101.402542) + (1130.239983)x$

R-squared: 0.987885

Remoción de HTPs en suelos y aguas utilizando nanopartículas de Fe⁰

3.5.1 a.Experimentos en lotes con aguas contaminadas.

Se colocó 1 gramo de vZVI en frascos boeco color ambar con 100 mL de agua contaminada en dos niveles de concentración de 10 mg/L y 100 mg/L de HTPs por triplicado, se agitaron las muestras por 10 minutos en un sonicador marca Branson 3510 a una amplitud del 70% (Ver Figura 13). Las muestras del sobrenadante se, centrifugaron, se filtraron y enviaron a analizar en el laboratorio Lassa para HTPs.



Figura 13. Sonicador para ensayos en lotes . *Autor: Murgueitio 2017*

b.Experimentos en lotes con suelos contaminados

Se recogieron muestras de sedimento en la Provincia de Francisco de Orellana, siguiendo procedimientos bien conocidos. El agua tipo 1 se produjo usando un sistema desionizado puro Thermo Scientific Smart 2. El etanol absoluto y el cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,8%) se adquirieron de Scharlau y Fisher Scientific, respectivamente. Se utilizó una muestra de hidrocarburos de petróleo de 22° API (ver características del crudo en Anexo 3) origen Estación de Producción Sacha Central, Provincia de Francisco de Orellana-Ecuador. Experimentos de laboratorio se realizaron de manera similar a los protocolos publicados (Chang M.-C. , Shu, Hsieh, & Wang, 2005) (Chang M. , Shu, Hsieh, & Wang, 2007) (Chang & Kang, 2009). Se utilizó vZVI sólidas y

líquidas debido al manejo de la fruta , concentración de polifenoles y la capacidad antioxidante (Vasco, Ruales, & Kamal-Eldin, 2008) (Roldan, 2012) (Zapata, Piedrahita, & Rojano , 2014).

Para el dopaje de suelos con petróleo, primero el petróleo fue disuelto en hexano y la solución de petróleo-hexano se vertió inmediatamente en los vasos de precipitación que contenían suelo, para obtener una concentración de HTPs de ~ 5.000 y ~ 1000 petróleo/kg de suelo, después de mezclar durante 2h, se dejaron las muestras en una campana extractora durante 8h para permitir la evaporación de hexano dando lugar a una distribución homogénea de petróleo en las muestras de suelo, se analizó la concentración final de HTPs, que podía haber variado en el manejo de la muestra.

Se colocaron los suelos dopados, en botellas de vidrio de borosilicato ámbar de 250 mL selladas con tapones de rosca revestidos con teflón y se adicionaron soluciones de vZVI, en proporción de 1:9 (p/v). Posteriormente, las botellas tapadas se agitaron mecánicamente y se analizaron muestras en diferentes tiempos de tratamiento a 40h, 56h y 64h. Las muestras resultantes se centrifugaron y filtraron para analizar para HTPs.

c.Estudios de cinética de remoción de HTPs en suelos contaminados

Se utilizaron suelos contaminados con ~ 300 y ~ 5000 mg de petróleo/kg de suelo, que se encontraban en frascos de vidrio boeco con tapa de teflón, a los cuales se adicionó soluciones de vZVI en relaciónn 9:1 (p/v). Se mantuvieron en agitación mecánica (Ver Figura 14) hasta 64 h y cada 8 h se tomó una alícuota para analizar por HTPs. Se determinó el orden de reacción.



Figura 14. Agitador orbital para ensayos en lotes. Autor: Murgueitio 2014

d.Experimentos en Columnas de lecho fijo.

Se realizaron dos ensayos en columnas : i) una única concentración de HTPs y diferentes volúmenes de nanopartículas y ii) diferentes concentraciones de HTPs y un único volumen (Ver Figura 14).

1. Se utilizaron columnas con diámetros de 3 cm y 27 cm de altura , se llenó con 100 g de suelo arenoso origen Francisco de Orellana, dopado con 10000 mg petróleo/Kg suelo, el cual fue previamente humedecido con 100 mL de agua natural de río (origen Francisco de Orellana) y posteriormente se dejó pasar determinados volúmenes de solución de vZVI, fijando proporciones suelo:solución de vZVI : i) 1:0.5 p/v ; 1:1 p/v ; 1:1.5 p/v ; 1:2 p/v y con 1:0.5 p/v recirculando las nanopartículas con un caudal de 5mL/min, por un tiempo total de 36 h.
2. Se repitió el proceso con 50 mL de vZVI, con un tiempo de 36 h , caudal 5mL/min , con concentraciones de: 10000 , 5000 y 1000 mg petróleo/Kg suelo. Las soluciones de salida fueron recogidas y analizadas para HTPs (método EPA 3550b). (Ver Figura 15)



Figura 15. Aplicación de las nanopartículas nZVI(0.1MFe) al suelo contaminado en columnas de lecho fijo. Autor: Murgueitio&Zurita 2017

3.5.2 Construcción de un prototipo de un acuífero

El tanque para simular un prototipo de acuífero fue construido de acuerdo al protocolo de (Serrano, Pérez, & Galvis_Hormiga, 2014) en vidrio y cumple el requisito que el flujo se está presentando en dos dimensiones. Las dimensiones del tanque son 70 cm * 70 cm * 10 cm. El acuífero posee dos compartimientos laterales, los cuales se utilizan para controlar el flujo dentro del acuífero. Se realizaron: i) pruebas de unidades de macrogoteo, ii) selección y ajuste del material de suelo, teniendo en cuenta que el prototipo de acuífero buscaba ejemplarizar acuíferos confinados y no confinados se requería la selección del material granular y de la capa confinante, ii) pruebas al tanque, para verificación de hermeticidad de la estructura previo al llenado con el material granular. Para simular la corriente de agua subterránea, se los mantuvo con una bomba de inyección continua

El tanque se rellenó con tres capas de suelo : i) inferior arcilla (7 cm), arena gruesa (19 cm), y la capa que está en contacto con la superficie fue limo (3 cm), hasta una altura que permitiera la instalación de pozos, para inyección posterior de solución de NPs para la descontaminación de petróleo.

El estudio del acuífero mediante su reproducción en laboratorio a través de un prototipo es el primer nivel de caracterización. Antes de proceder a la recuperación de un sitio contaminado se debe realizar la caracterización de los parámetros hidrodinámicos e hidrodispersivos en un acuífero freático artificial, reproducido a través de un modelo físico de laboratorio, con el objeto de caracterizar el transporte de masa (Freeze & Cherry, 1979) citado en (Fallico, y otros, 2013) (Ver Figura 16&17). La caracterización del suelo se encuentra en el anexo 4.



Figura 16. Prototipo de acuífero a nivel de laboratorio. **Autor: Murgueitio&Zurita 2017**



Figura 17 . Derrame de petróleo en un prototipo en dos dimensiones de un acuífero confinado. Autor: Murgueitio&Zurita 2017

Contaminación del acuífero con petróleo

Primero se hizo ingresar agua en forma continua al prototipo de acuífero, para humedecer los suelos, para una simulación de flujo constante de agua subterránea y cuando se realice el derrame de petróleo se pueda facilitar realizar la pluma de contaminación. Para la simulación de un derrame de crudo, se introdujo el petróleo mediante el uso de una bomba peristáltica, con un flujo de 8 mL/min, ubicado en la parte superior izquierda (Zurita R, Cumbal, & Murgueitio, 2017). Se monitoreó cada día el crecimiento de la pluma de contaminación (Ver Figura 18.).

En este estudio para delinear la pluma de contaminación (bordes de iso concentración del petróleo), se utilizó el programa Mod Flow-Model Muse Versión 3.10. Adicionalmente se consideró valores de acuerdo a las propiedades de los suelos con los cuales montó el acuífero; conductividad hidráulica para suelo arcilloso $K = 1e^{-4}$

m/seg SI (sistema internacional) , suelo limoso $K=1e^{-2}$ m/seg SI y suelo K= arenoso 0.1 m/seg SI ; porosidad del modelo: 0,25 y para evo transpiración se consideró el valor de 1m/año según Montoya (Montoya S & Martinez, 2013).

Para el tratamiento de remoción de petróleo en el acuífero con vZVI(0.1MFe), se realizaron cálculos de acuerdo a la concentración de HTPs para bombear el volumen un óptimo, estos cálculos se basaron en el modelo dado por el programa ModFlow-Model Muse.

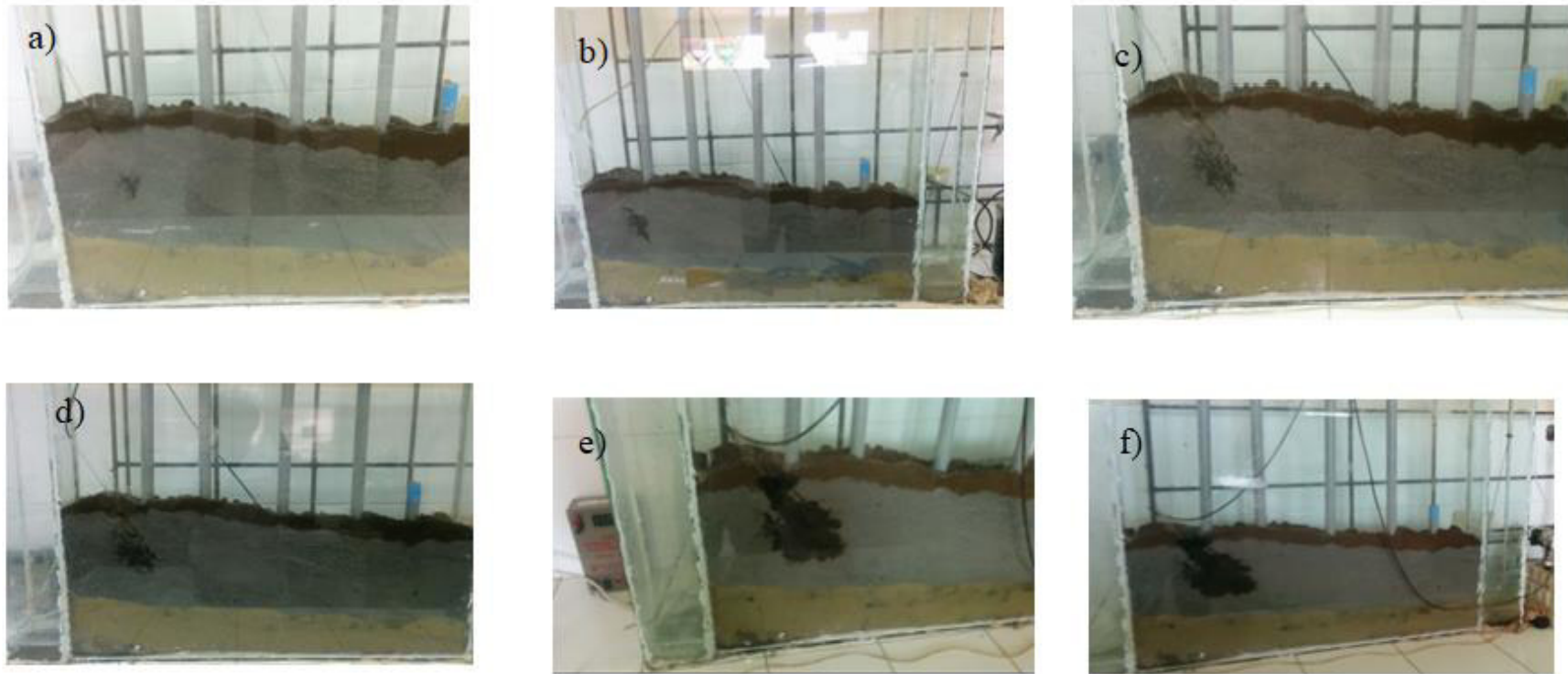


Figura 18. Prototipo de acuífero, contaminado con petróleo 22° API, en diferentes días de contaminación: a) 2, b)10, c)20, d)30, e)45, f)60

Fuente: (Zurita R, Cumbal , & Murgueitio , 2017)

- **Modelación con el Programa Mod Flow**

En esta investigación se utilizó un acuífero en dos dimensiones para simular la pluma de contaminación del petróleo en aguas subterráneas. Para la modelación de la pluma de contaminación se empleó el programa ModFlow-Model Muse. Los datos que se ingresan al software son: características hidrogeológicas del acuífero y tipo y propiedades del contaminante. El modelo evalúa el flujo del acuífero y desarrollo temporal y espacial de la pluma hasta su máxima extensión. La modelación de la contaminación, consistió en la instalación de un pozo de inyección del contaminante mediante una bomba y dos pozos, el primero de extracción para medir la concentración del contaminante y el segundo para emular un pozo de extracción de agua subterránea por parte de la comunidad. Se adicionó un pozo de inyección de solución de vZVI para evaluar la remediación del contaminante, de manera que se verifique la disminución de concentración y el avance de la contaminación de acuerdo al sentido de los flujos desde el derrame hacia el acuífero.

Se utilizó un modelo regional de aguas subterráneas, con los siguientes contenidos desde cero: archivo chfail y de raster, conceptualizar acuíferos y condiciones de borde y unidades geológicas en formato shape.

Los siguientes datos y conceptos han sido considerados para correr el programa ModFlow-Model Muse :

- nivel de superficie (model top) (1000 m)

- Tipo de proyección epsg (European Petroleum Survey Group) 32717 Ecuador.
- Superficie 1000 m
- Model top 1000 m
- Arena 1000-990= 10 m de profundidad
- Limo 1000-965= 35 m de profundidad
- Arcilla 1000- 950 = 50 m de profundidad
- Mt3 mds : multi transport de multi species
- Contaminante en : $\text{g/m}^3 = \text{mg/l}$
- Advection.-los contaminantes se pueden mover con la pluma de contaminacion, con la direccion del flujo
- Dispersion.-relacionado con el mov browniano, se esta dispersando tambien el contaminante con el medio poroso, es decir dispersion del medio.
- Ssm.-sink and source mix :define por donde entra y sale el contaminante
- Las capas utilizadas fueron: arena es convertible ; limo es confinada; arcilla es confinada
- La conductividad de la arcilla tiene baja conductividad hidráulica y solo tiene flujo vertical a la capa
- Se corrió el modelo por 100 días el modelo: 8640000 segundos
- Max first time step: 1 ; por que es estatico
- Flujo.- siempre es 1
- 350 time steps de simulación

- Parámetros estáticos , hidráulicos y dinámicos: K arena $4e-4$ m/seg S.I; K limo $1e-5$ m/seg S.I ; K arcilla $0,007$ m/seg S.I ; evotranspiración de $1/86400/365$ seg.
- Se utilizó MT3DMS _ACTIVE : esta activo para el transporte de contaminante, todo el modelo y desde un principio esta saturado.
- Se consideró un flujo de la parte norte y la recarga en toda el área y un pozo que inyecta petróleo y otros dos pozos que bombean.
- La napa freática está a un metro de la superficie ; se tipea 999 porque es de 1000 la elevación y este objeto esta a 1 metro menos por eso 999. Chd_norte es lo que entra el contaminante y Chd_sur es lo que sale el contaminante
- En el flujo todo lo que entra y todo lo que sale es 20000 ppm.
- Se colocó una recarga de 200 mL al año por segundo; tipo retorno de agricultura: esto es m/s
- Se tuvo un pozo que inyecta 20000 ppm de petroleo y se simuló dos pozos que bombean
- Pozo inyector a 30 metros de bajo de la superficie: $1000-30=970$
- litros por seg que esta inyectando el pozo que esta inyectando contaminantes = 0.05
- Como inyecta contaminantes va desde cero hasta los 1000 días (8640000)
- Pozos de extracción a 10 m de superficie , por tanto $1000-10=990$

CAPÍTULO 4 :RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. 4.1 Contenido Total de Polifenoles (CTP) de extractos

a.Capulí por el método de Folin-Ciocalteu.

Para la determinación de CTP (mg EAG/L extracto = mg EAG/L), se realizó una curva de calibración con concentraciones de ácido gálico vs absorbancia, a una longitud de onda de 765 nm.

Se determinó la concentración de polifenoles (Ver Tabla 8) , con dos tiempos de 2 h y 48 h, utilizando la cáscara, pulpa y la fruta completa.

De los seis tratamientos se puede indicar que el tratamiento No.6 (extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 días de extracción) es significativamente diferente de los restantes., debido a que la mayor concentración de polifenoles se obtiene de extracción de la pulpa-piel de *P. serotina* y con un tiempo de 48 h.

Tabla 8.Concentración de polifenoles en el extracto de *P. serotina*, con etanol 99,6% diferentes tiempos y temperatura ambiente.

Tratamientos	Concentraciones.
	mg EAG/L
1	55,3
1	51,6
1	53,6
1	33,6

2	125,4
2	55,6
2	84,2
2	113,9
3	2,2
3	2,5
3	2,3
3	2,0
4	15,9
4	15,6
4	13,6
4	11,2
5	47,9
5	110,2
5	65,2
5	79,1
6	153,5
6	180,3
6	177,3
6	187,3
promedio	174,6

1 extracto de la piel de *P. serotina* seca luego de 2 horas de extracción,

2 extracto de la piel de *P. serotina* seca luego de 2 días de extracción,

3 extracto de la pulpa de *P. serotina* luego de 2 horas de extracción,

4 extracto de la pulpa de *P. serotina* luego de 2 días de extracción,

5 extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 horas de extracción,

6 extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 días de extracción. Blancos de cada tratamiento.

Se escogió el protocolo 6, por tener la mayor concentración de polifenoles **174,6 mg**

EAG/L = 1587,27 mg EAG/100g muestra , si se considera a la densidad del extracto

en 1,1g/ml , esta concentración es similar a la reportada por (Vasco, Ruales, & Kamal-

Eldin, 2008) (Macheix, Fleuriet, & Billot, 1990), la cual es de 1494 ± 385 mg AG/100g muestra, de manera que no existe una diferencia significativa de este protocolo con los resultados publicados.

En este trabajo se usó la piel y la pulpa para obtener la mayor concentración de polifenoles y capacidad antioxidante.

a.Mortiño por el método de Folin-Ciocalteu.

•En este proceso se procedió a utilizar la sonicación con la finalidad de obtener una mayor extracción, se compara los tiempos y temperaturas diferentes. El tiempo de sonicación no es significativamente diferente, por tanto se resuelve utilizar el menor tiempo de sonificado, para la optimización de recursos (Ver tabla 9). Con este protocolo la concentración máxima de polifenoles es de **625.1 mg EAG/100g**. La cavitación producida por el procesamiento ultrasónico (Hielscher, 2017) dado por la amplitud (70%), producida por la sonicación indica que el rompimiento total de las partículas se lo logró a los 8 min, por tanto no es recomendable utilizar una mayor cantidad de tiempo.

Tabla 8. Concentración de polifenoles en la pulpa-piel del mortiño (*V.floribundum*) con sonicación, a temperatura ambiente (25°C)

Tabla 9. Concentración de polifenoles en la pulpa-piel del mortiño (*V.floribundum*) con sonicación, a temperatura ambiente (25°C)

Tratamientos	Promedios de las concentraciones
---------------------	---

	mg EAG/100g ts = 8min	mg EAG/100g ts = 10min	mg EAG/100g ts = 11min	mg EAG/100g ts = 12min
Etoh 1	519,3	307,9	393,4	427,3
Etoh 2	508,4	524,0	707,9	573,0
Etoh 3	625,1	528,7	506,6	609,9
Etoh 4	527,0	522,3	458,5	424,3
T5	258,2	390,7	407,3	378,6

ts tiempo de sonicación

Etoh1 concentración de etanol 10%

Etoh 2 concentración de etanol 30%

Etoh 3 concentración de etanol 50%

Etoh 4 concentración de etanol 99.6%

T5 Agua destilada

•Protocolo 1

El tratamiento fue realizado con tres temperaturas y tres tiempos diferentes. El tiempo de extracción y la temperatura no son significativamente diferentes, de manera que se decide utilizar el menor tiempo de extracción de 20 min y a 40°C. La temperatura fue un factor determinante para la extracción de polifenoles (Segovia, Corral, & Almajano, 2013) , ya que a mayor temperatura aumenta la eficiencia de extracción de polifenoles; sin embargo, a temperatura mayor que la anterior, los compuestos fenólicos más termolábiles pierden su capacidad antiradicalaria (Segovia, Corral, & Almajano, 2013) .(Ver Tabla 10) .

Tabla 10. Concentración de polifenoles en la pulpa-piel del mortiño (*V.floribundum*)
con diferentes temperaturas , etanol 96%

Tratamientos	Promedios de las concentraciones		
	mg /L tex = 20min	mg /L tex = 30min	mg /L tex = 40min

T1	299,9	282,6	287,8
T2	315,3	251,7	362,5
T3	279,2	244,8	270,0

T1 temperatura a 40°C

T2 temperatura a 50 °C

T3 temperatura a 60 °C

tex tiempo de extracción EAGEAGL

d.Protocolo 4

La eficiencia de extracción depende del disolvente, la naturaleza y preparación de material a extraer, la estructura química de los compuestos fenólicos, temperatura, tiempo de extracción, relación sólido-líquido, método de extracción empleado y la posible presencia de sustancias de interferencia (Bucić-Kojić, y otros, 2011) citado en (Guntero, Longo, Ciparicci, Martini, & Andreatta, 2015). De acuerdo a experiencias previas y los resultados obtenidos en esta investigación se decidió utilizar la maceración por 48h y con sonicación para aumentar la concentración de polifenoles (Ver Tabla 11). La mayor extracción de polifenoles corresponde al tratamiento T1.

*Tabla 11.*Concentración de polifenoles en la pulpa-piel del mortiño (*V.floribundum*)

con etanol 99,6%, maceración de 48h y sonicación

Tratamiento	Promedios de las concentraciones mg ag/l
T1	3785.84
T2	2586.44
promedio	3186.14

T1 Concentrado

T2 Sin concentrar

Este valor de $42.66\% \pm 6.4$ de (Vasco , Ruales, & Kaml-Eldin, 2008) ² es muy similar a nuestro valor de $42\% \pm 8$

El valor de $53.33\% \pm 1.52$ según (Torrenegra, y otros, 2016) es muy similar a nuestro valor de

4.2 Caracterización de nanopartículas

a. Análisis de la distribución de diámetro de las nanopartículas con Dispersión Dinámica de Luz (DDL)

En la figura 19, se aprecia la distribución, con tendencia normal, del diámetro de las nanopartículas de nZVI preparadas con 0.001M FeCl₃ y extracto de *V.floribundum* en relación 10:1. Éstas exhiben un diámetro promedio de 8.9 nm. El control se realizó con un estándar de 20 nm (Ver Figura 19&20). Se realizó investigaciones con soluciones de 0.01M y 0.1 M y con extracto de *P. serotina* (Cumbajín, Cumbal, & Murgueitio, 2016) y los resultados fueron similares.

De los resultados obtenidos se concluye que el diámetro de las nanopartículas es independiente de la concentración de la sal de origen, así como también de su preparación con el extracto frutal.

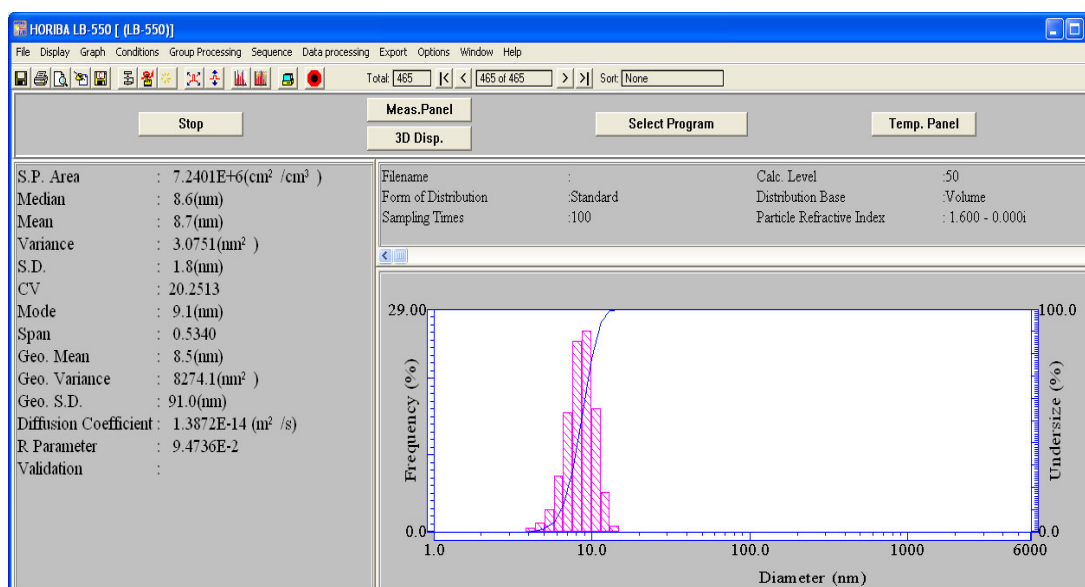


Figura 19. Distribución del diámetro de las nanopartículas de nZVI (0.001 M FeCl₃;

V.floribundum ; relación 10:1)

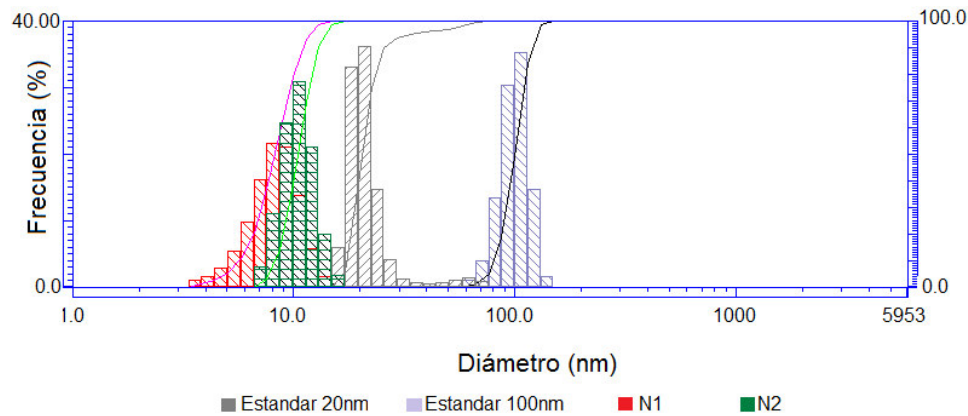


Figura 20. Distribución del tamaño de las nanopartículas de nZVI (0.001 M FeCl₃;

P. serotina ; relación 10:1)

Si se compara el tamaño de estas nanopartículas con otras reportadas por (Luna & Morales, 2012), se comprueba que las nanopartículas de óxidos de hierro (9nm) son similares a las producidas en esta investigación (Ver Figura 21).

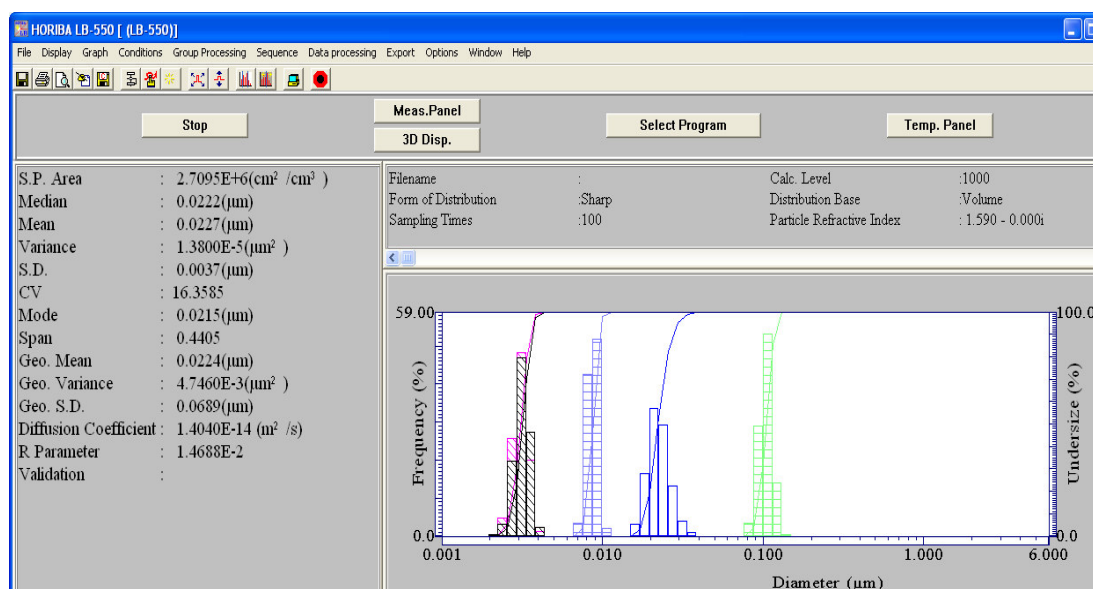


Figura 21. Tamaño de estándar de 20 nm.

b. Análisis de la síntesis verde de nanopartículas con Espectroscopia UV-VIS

Los espectros de absorción de UV/VIS de las nanopartículas y del extracto de *P. Salicifolia* se muestran en la Figuras 22 y 23. En la figura 22 se muestra el espectro de nanopartículas muestra una mayor absorbancia en relación al espectro del extracto frutal desde 201nm hasta 397nm, destacándose el pico del espectro en aproximadamente 203.5 nm. En la Figura 23 se observa el espectro de NPs con varía en función del tiempo.

En la Figura 24 se indican los espectros de las nZVI (0.1 M FeCl₃; *V.floribundum*; relación 10:1), en ellos se observa que la máxima absorbancia es de aproximadamente 2,12 a una longitud de onda de 206.5 nm, mientras que para el extracto *V.floribundum* es 1.94 y 207nm.

El espectro de absorción de la Figura 24, muestra el espectro del extracto en la región de 510 y 520 nm muestra un pico alargado, el cual es característico de las antocianinas, sin embargo cuando las nanopartículas se forman, este pico desaparece y medida que aumenta el tiempo, la morfología de las nanopartículas cambia sutilmente hasta las 8h. En la figura 25 se aprecia en las bandas de nanopartículas, las longitudes de onda corresponden a la zona de luz ultravioleta de onda corta, por lo tanto cuando se excitan los plasmones de superficie se ve una banda de absorción que es precisamente debida a la energía electromagnética de la luz que se invierte cuando los electrones oscilan, que corresponde a la frecuencia de resonancia de los plasmones y podría existir una mayor absorbancia, es decir en la longitud de onda de ~205 nm para pZVI y de ~300 nm para vZVI.

Sin embargo como el hierro es un metal, al entrar en contacto con el aire se oxida, y por lo tanto desaparecen los plasmones de superficie, ya que estos también dependen no solo del metal de la nanopartícula si no también del medio, del tamaño y de la forma de partícula (Garcia, 2013), mientras más pequeño es el tamaño de la partícula más ancha es la banda y más pequeña es la banda de absorción, por la interacción de las nanopartículas (partículas cercanas, efectos del desorden bandas más anchas),

permiten desplazar y ensanchar la banda de absorción. La coloración negra de las nanopartículas es debida a la formación de partículas de Fe(0) y de magnetita, no existe relación entre el color y el tamaño de las nanopartículas como las reportadas por (Luna, Nanotecnología, 2012) quien indica que nanopartículas de oro de 90 nm de color azul, otras nanopartículas de tamaño desde 24 nm hasta 5 nm son de color rojo, cuanto más pequeñas, más rojizas (siempre y cuando se observe a la nanopartícula desde el lado opuesto al lado desde el que se ilumina) y también en el caso de nanopartículas de CdSe disueltas de distinto tamaño : i) color amarillo tamaño 1,2 -1,5 nm , ii) 33,5 nm color rojo y iii) > 30 nm color negro (Siegel, 1993)

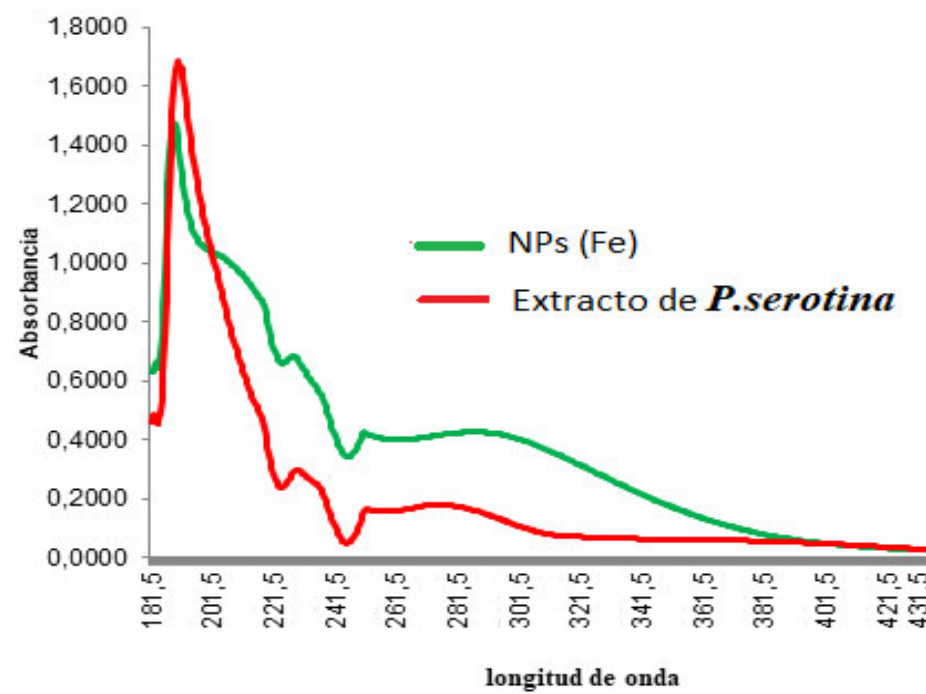


Figura 22. Espectros de Absorbancia vs. Longitud de onda (nm) de nZVI (0.1 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1)

Fuente: Murgueitio&Cumbajín 2016

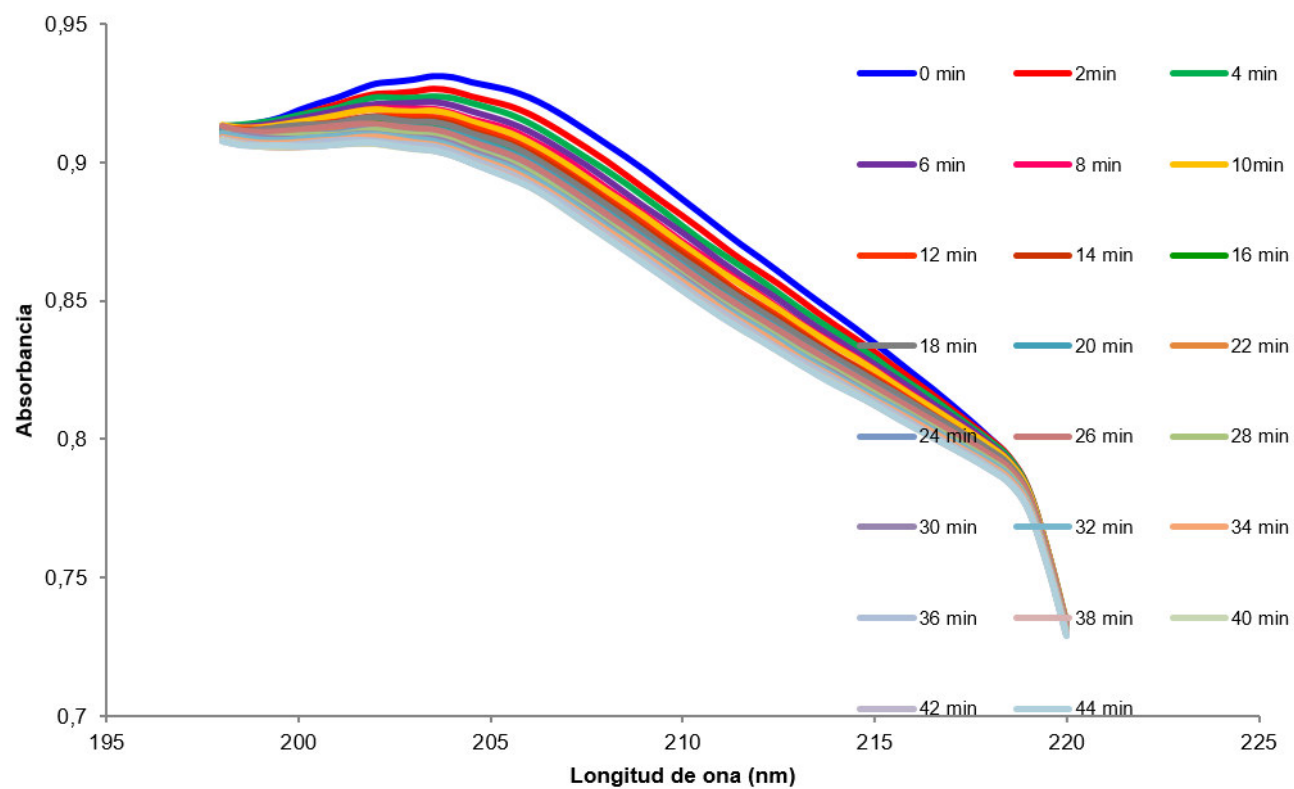


Figura 23. Estabilidad de nZVI (0.1 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1) . Espectro de Absorbancia vs. Longitud de onda (nm).

Fuente: Murgueitio&Cumbajín 2016

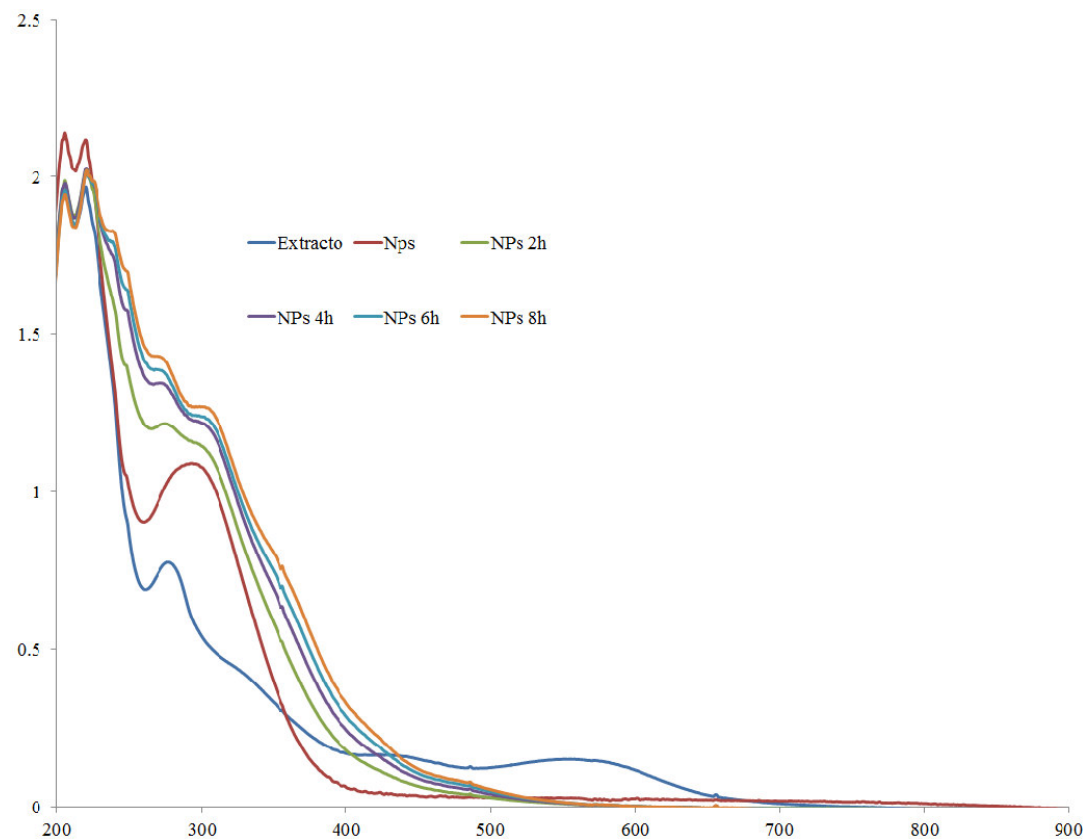


Figura 24. Espectro de absorbancia de nZVI (0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 2:1) Absorbancia vs. Longitud de onda (nm). Autor: Murgueitio 2017

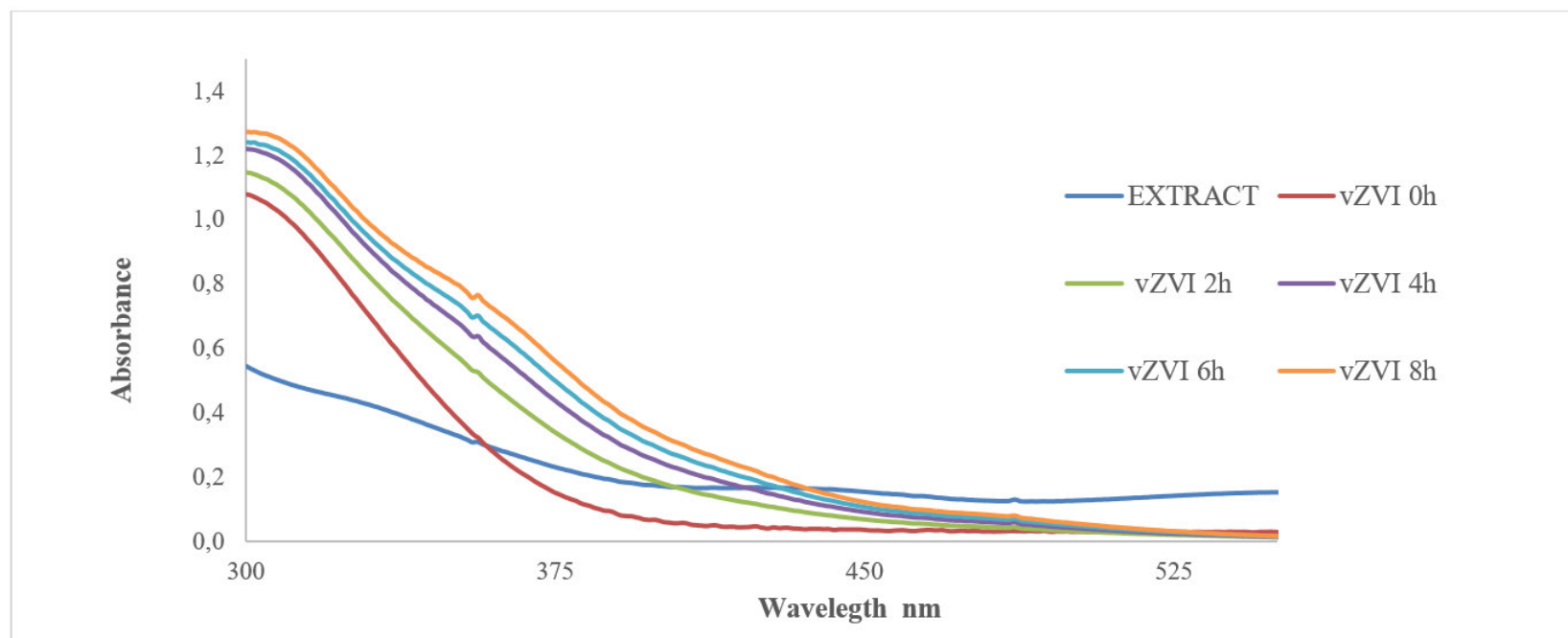


Figura 25. Espectro de absorbancia de nZVI (0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 2:1) Absorbancia vs. Longitud de onda (nm). Autor: Murgueitio 2017

Análisis del tamaño de las nanopartículas con Microscopia de Transmisión de Electrones

El tamaño de las nanopartículas fueron analizadas en el Laboratorio de Microscopia Electrónica, UFA-ESPE. Todos los protocolos de síntesis de nanopartículas se han desarrollado según el protocolo de (Murgueitio, y otros, 2017)

c.1 Nanopartículas de Fe(0) con P. serotina (pZVI)

Se midió el diámetro de las nanopartículas que fueron preparadas, con las siguientes concentraciones: i) 0.001 M, ii) 0.1 M, iii) 0.5 M de FeCl_3 , en relación con el extracto frutal de 10:1 (v/v).

c.1.1 pZVI (0.001 M FeCl_3)

Se realizó un estudio de la morfología de las nanopartículas durante cuatro días. Los resultados fueron registrados en imágenes de microscopia de transmisión electrónica.

En el día uno, las nanopartículas presentan un aspecto casi circular, se aglomeran en grupos de 10 individuos o se encuentran como entidades independientes. El diámetro aproximado es de 42 nm y 51 nm (Ver Figura 26 a&b).

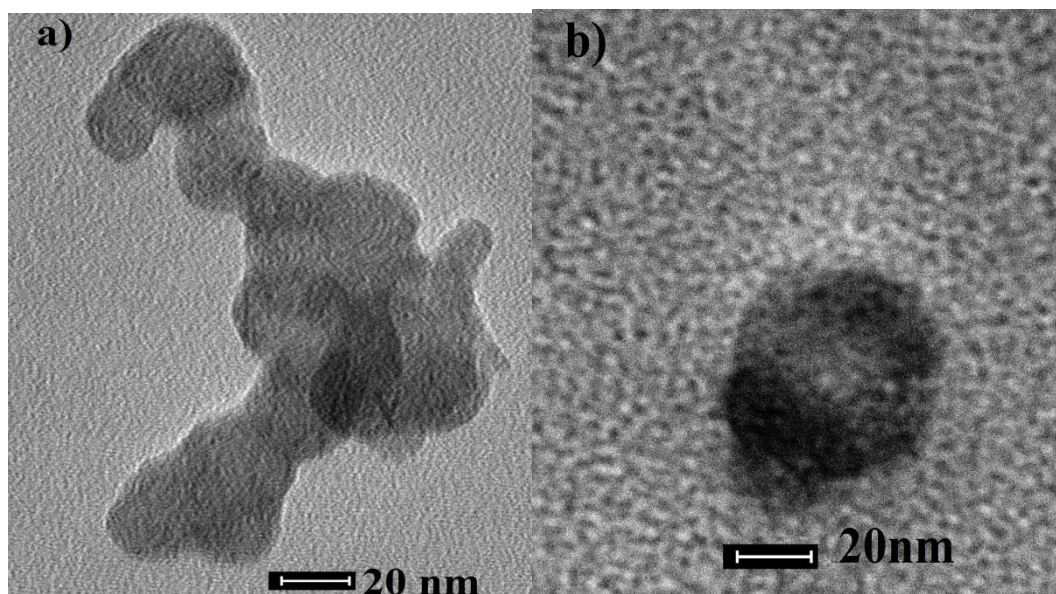
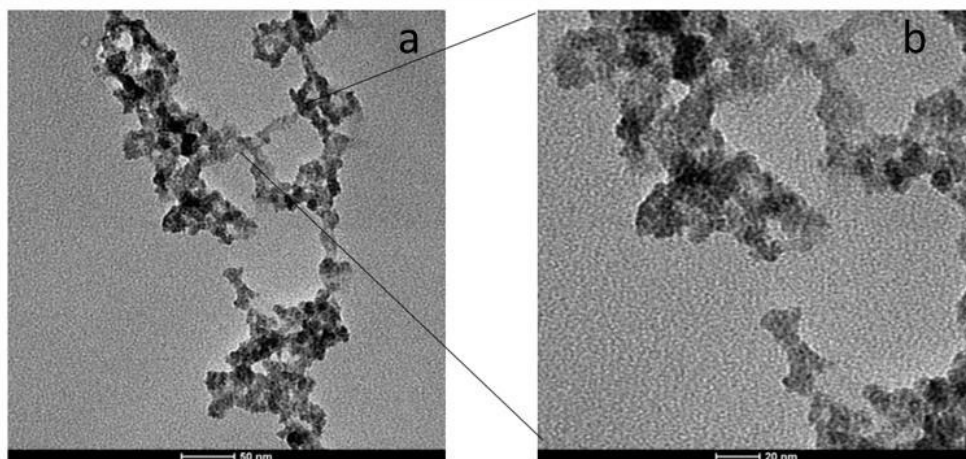


Figura 26. Día 1. Microfotografías MET de pZVI (0.001 M FeCl_3 , resolución de 20 nm: a) diámetro aprox 42 nm, b) aprox 51nm.

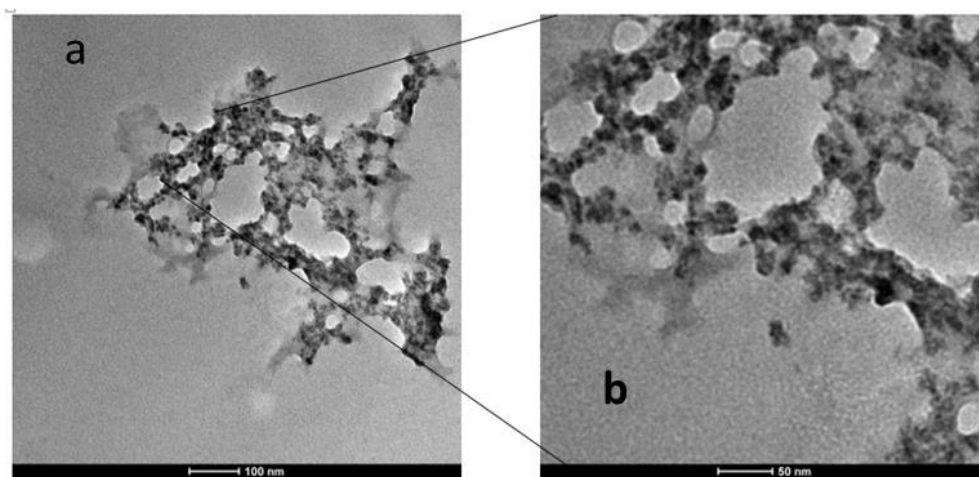
Fuente: Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales. UFA_ESPE 2015

A partir del día 2 y posteriormente (días 3 y 4), se observa una aglomeración ramificada de nanopartículas, no se puede apreciar con claridad a las nanopartículas debido a que se encuentran envueltas en la matriz orgánica del extracto. (Ver Figura 27 a&b; Figura 28 a&b)



*Figura 27 . Día 3. Microfotografía MET de pZVI (0.001 M FeCl₃). Escala: 50nm y
amplificación de un sector con resolución de 20nm.*

Fuente. Laboratorio de Caracterización de Nanopartículas UFA_ESPE 2015



*Figura 28. Día 4. Microfotografía MET de pZVI (0.001 M FeCl₃). Escala: 50nm y
amplificación de un sector con resolución de 20nm.*

Fuente. Laboratorio de Caracterización de Nanopartículas UFA_ESPE 2015

Se tomaron dos microfotografías, en ellas se puede apreciar dos grupos de 23 y 20 individuos. Con éstos se elaboró una tabla de frecuencia para determinar el mayor porcentaje de nanopartículas que poseen un determinado diámetro (Ver Tabla 12). El 35% (mayor porcentaje) de la muestra de 43 individuos corresponde a un diámetro que oscila entre 5.08nm - 6.16 nm.

Tabla 13. Diámetro de nanopartículas de FeCl₃ 0.001 M con extracto de *P. serotina*, con relación 10:1 (v/v)

No.	F 1 nm	F 2 nm
1	5,52	8,48
2	5,81	6,12
3	6,95	7,94
4	7,2	5,32
5	8,58	10,49
6	8,69	6,06
7	5,28	5,98
8	5,12	5,79
9	8,22	9,46
10	5,21	5,29
11	6,32	8,83
12	6,31	7,39
13	7,28	10,31
14	7,64	5,68
15	8,47	6,63
16	7,86	9,33
17	6,39	10,28
18	6,23	5,08
19	9,96	8,56
20	8,18	6,04
21	7,67	
22	6,63	
23	5,11	

F Foto

c.1.2 pZVI (0.1 M FeCl_3)

Al incrementar la concentración de FeCl_3 , aumenta el número de nanopartículas. Se observa nítidamente la matriz orgánica del extracto (polifenoles) entre las nanopartículas antes y después del filtración (Ver 29.a&b).

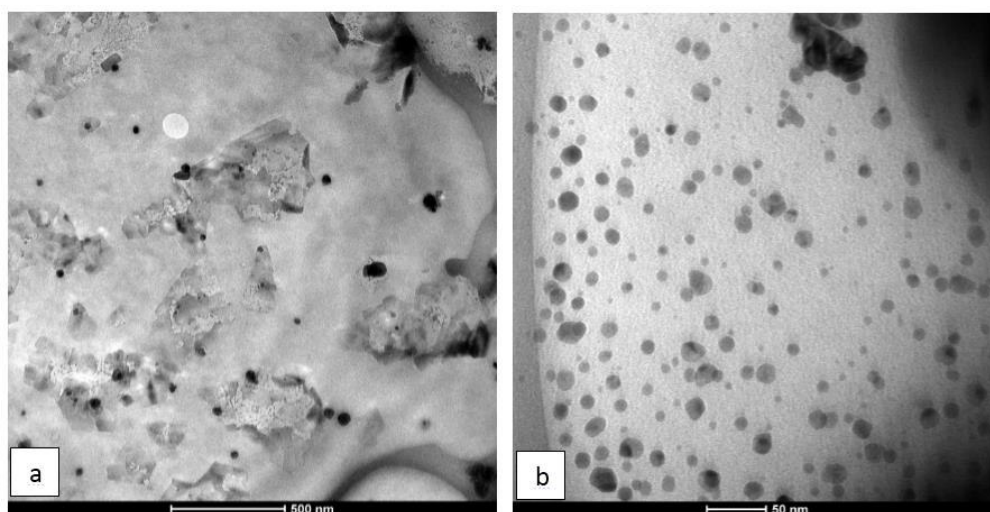


Figura 29. Microfotografía MET de pZVI (0.1 M FeCl_3). a) nanopartículas con materia orgánica, b) nanopartículas después de la filtración.

Fuente: Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

Para realizar la estadística, se seleccionó de la Figura 30, las zonas central y superior izquierda y se realizó la medición del diámetro medio de las nanopartículas, utilizando un programa de MatLab diseñado por el Dr. Carlos Arroyo, profesor de la Universidad de las Fuerzas Armadas- ESPE-Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales. Se contabilizaron 49 individuos, excluyendo aquellos con tamaños menores a 5 nm porque no se puede distinguirlos como nanopartículas (Ver Figura 31.).

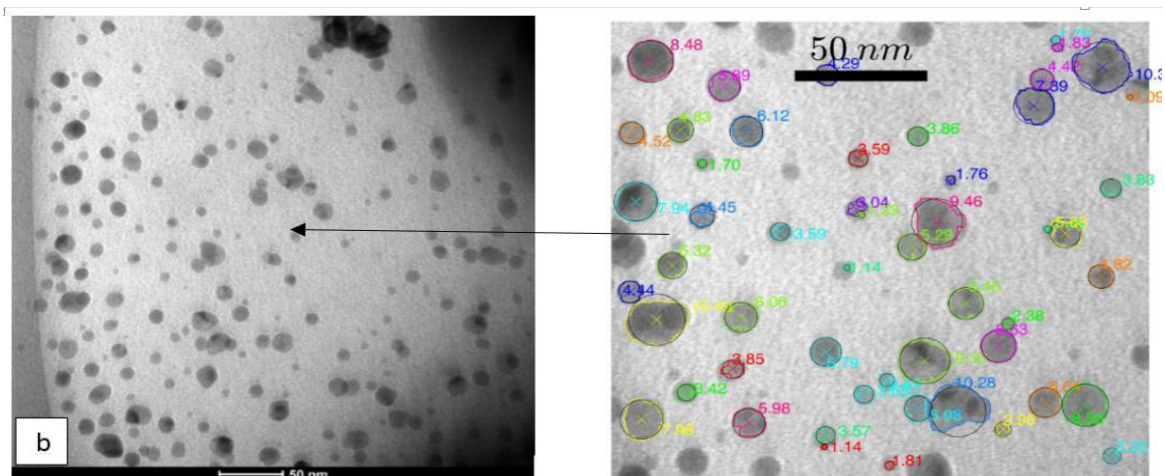


Figura 30. Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.1 M FeCl_3), parte central.

Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

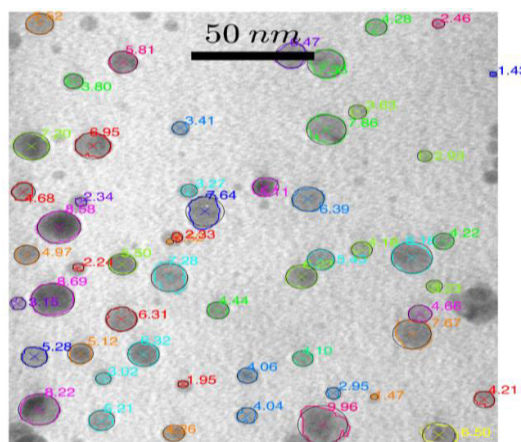


Figura 31. pZVI (0.1 M FeCl_3), posición superior izquierda resolución 50 nm.

En la Figura 32, se aprecia que las nanopartículas se han alineado en forma horizontal, esto es debido a que en el mesh, el haz del MET, ha obligado a que en la matriz acuosa se distribuyan las nanopartículas en esta posición.

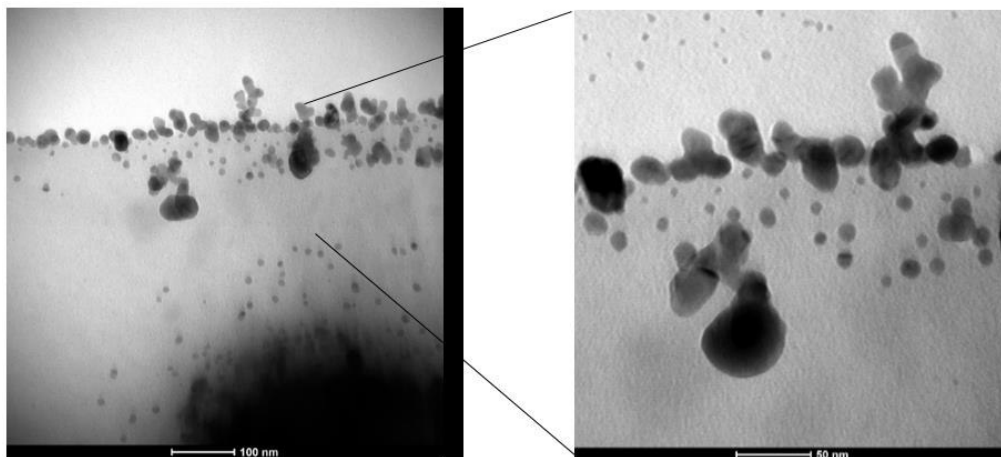


Figura 32 . Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.1 M FeCl₃), alineadas en forma horizontal. Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales

UFA_ESPE 2015

Se ha realizado la contabilidad de 27 individuos, se aprecia que las nanopartículas no son redondas y poseen diferentes formas, aparentemente puede ser que se encuentren aglomeradas las mas grandes, ya que en las tres fotos anteriores se las puede contabilizar en forma independiente. (Ver Figura 33). En los datos recolectados y mostrados en la Tabla 13, se observa que el 47% de una muestra de 49 individuos corresponde a un diámetro que oscila entre 5.98nm – 10.82 nm .

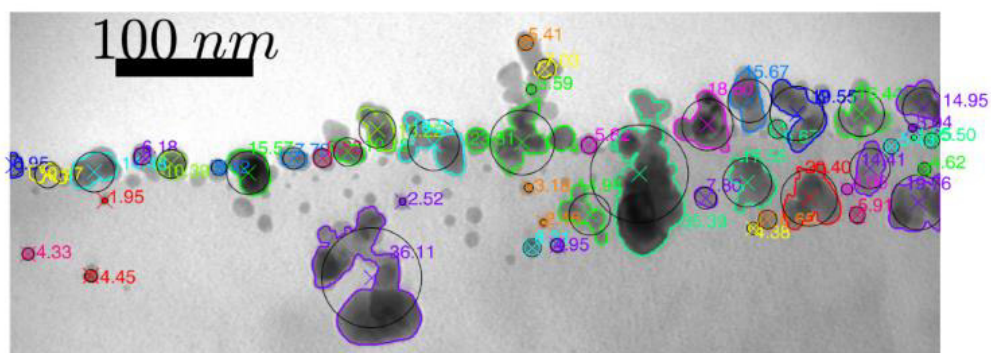


Figura 33. Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.1 M FeCl_3), de diferentes forma y tamaño. **Fuente. : Laboratorio de Caracterización de**

Nanomateriales UFA_ESPE 2015

Tabla 14. Tabla de propiedades de pZVI (0.1 M FeCl_3)

No.	Diámetro
1	20.97
2	5.98
3	8.56
4	6.65
5	25.04
6	12.13
7	11.03
8	18.79
9	8.05
10	19.82
11	9.97
12	13.92
13	16.43
14	9.04
15	15.58
16	10.27
17	25.56
18	16.53
19	15.91
20	6.65
21	20.85
22	10.78
23	7.30

24	8.52
25	14.93
26	9.08
27	17.16
28	24.37
29	8.97
30	16.91
31	7.78
32	6.92
33	14.45
34	30.19
35	10.95
36	8.16
37	14.50
38	9.31
39	6.78
40	10.75
41	10.24
42	7.22
43	14.24
44	12.03
45	15.19
46	22.31
47	6.69
48	14.87
49	7.70

c.1.3 pZVI (0.5 M FeCl₃)

El número de nanopartículas aumenta con la concentración, como se verifica en las Figura 34 a , b y c ; se observa que en: a) un número mayor a 100 nanopartículas, b) mayor a 50 y c) aproximadamente 45.

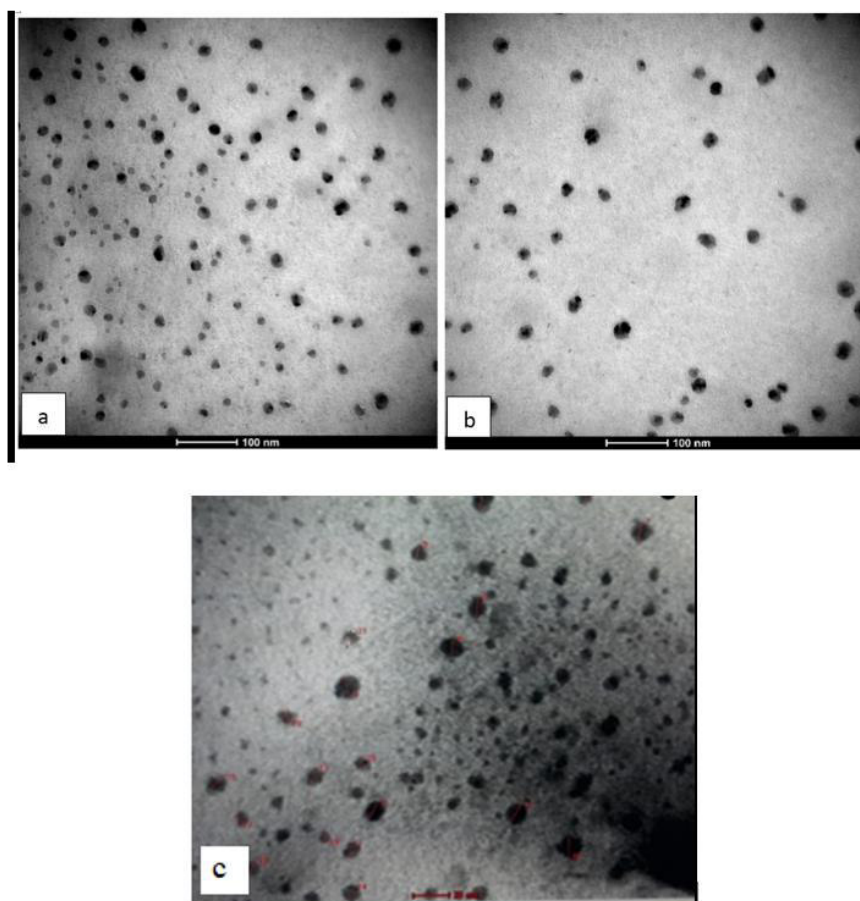


Figura 34. Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.5 M FeCl_3). **Fuente:** :

Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

Se tomaron diferentes fotos de la muestra recién preparada para poder realizar una estadística del tamaño y forma de las nanopartículas. (Ver Figura 35a). En la Figura 35 b se repite la distribución lineal de las nanopartículas, los resultados se pueden observar en la Tabla 14, conjuntamente con el análisis estadístico.

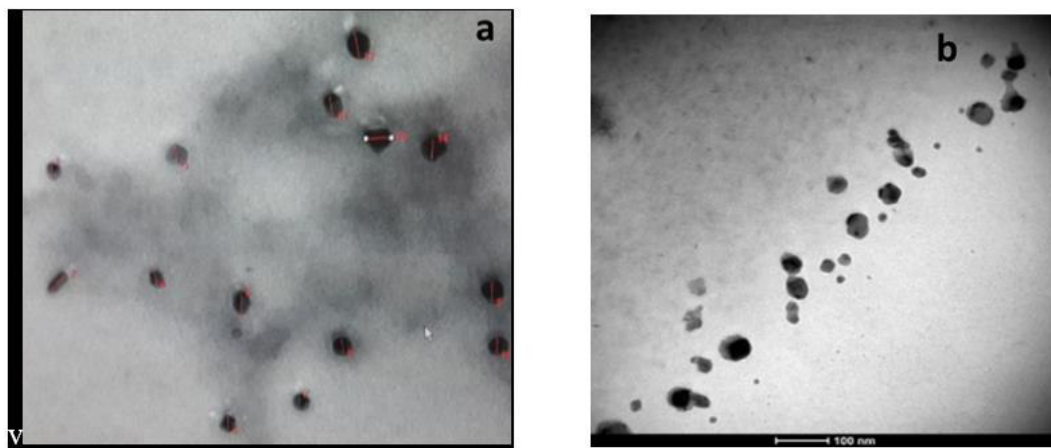


Figura 35 . Microfotografía tomadas en el MET de pZVI (0.5 M FeCl₃); a&b)
 resolución de 20 nm , b) 100 nm.

Fuente. : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

El 39% de una muestra de 61 individuos corresponde a un diámetro que oscila entre 5.57nm – 12.28 nm.

Tabla 15. Diámetro de pZVI (0.5 M FeCl₃)

No.	Muestra 1				Muestra 2	
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2
1	11.1	17.9	33.5	38.9	11.5	20.3
2	10.4	18.4	39.1	33.1	19.6	33.7
3	8.56	10.1	38.2	28.2	11.5	27
4	9.66	21.9	29.4	36	18.5	15.11
5	12.1	10.9			13.2	29.1
6	5.57	18.7				17.6
7	11.9	20.3				20.3
8	10.8	18.2				16.8
9	8.56	13.5				22.9
10	8.15	20.4				20.3
11	11.1	13.2				23.2
12	11.1	9.96				27.8
13	10.1	12.5				29.1
14	12.6	24.9				22.1

15	8.13
16	5.98
17	8.15
18	8
19	5.93
20	8.19

F foto

c.1.4 Relaciones estequiométricas entre *P. serotina* y solución de 0.5M FeCl₃, para síntesis de pZVI.

Se realizaron diferentes relaciones estequiométricas entre el extracto frutal de capulí y la solución de 0.5 M de FeCl₃., con lo cual se determinó que , la relación de 1:10 es la óptima se obtiene el mismo porcentaje de nanopartículas de 11% si se trabajara con mayores volúmenes de extracto (ver Tabla 15).

Tabla 16. Tabla de relaciones, con porcentaje de pZVI 0.5 M FeCl₃

Relación de FeCl₃: extracto	Porcentaje de pZVIs
10:01	<1%
10:05	1%
01:10	10-11%
01:20	10-11%
01:40	10-11%

c.2 Nanopartículas de Fe (0) con *V. floribundum* (vZVI)

c.2.1 vZVI (0.001M FeCl₃)

Las nanopartículas formadas, se puede observar en la Figura 36, que no son de forma circular, poseen una forma variable y el número es escaso. Para la medición del

diámetro de las nanopartículas se utilizó una herramienta, con el software del MET.

(Ver Figura 35)

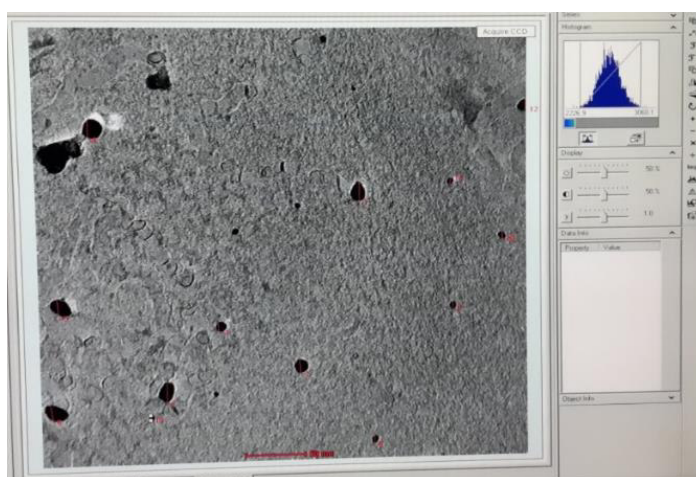


Figura 36 . Microfotografía tomadas en el MET de vZVI (0.001 M FeCl₃). Fuente: :

Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

Las fotos posteriores fueron tomadas con una resolución de 100nm, como se aprecia en las microfotografías; en estas las nanopartículas no se muestran esféricas, algunas presentan alargamientos. Los datos de diámetro de las nanopartículas se las analizó con el software del MET y los resultados se pueden ver en la Figura 37 y Tabla 16

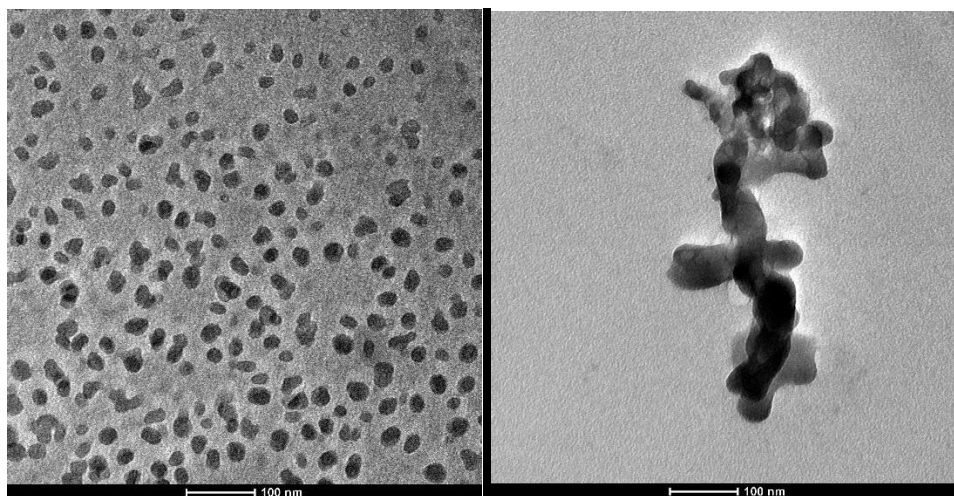


Figura 37. vZVI (0.001 M FeCl₃). Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

Tabla 17. Diámetro vZVI (0.001 M FeCl₃).

No.	Foto 1 nm
1	16
2	13
3	17
4	15
5	8.81
6	13.3
7	8.81
8	8.81
9	8.86
10	8.81
11	7.98
12	10.3
13	7.98
14	8.81
15	8.81
16	8.81
17	8.81
18	8.86
19	10.3

20	13
21	13.3
22	15
23	16
24	17

c.2.2 vZVI (0.1M FeCl₃)

Las muestras constan de 24 individuos donde el 52% corresponde a un diámetro entre 7.98- 10.24. Las fotos fueron tomadas en la mitad del cuadrante, se realizaron tres tomas para el tratamiento estadístico. Para la medición del radio medio de las nanopartículas, se ha utilizado un programa en MatLab, procesado por (Arroyo, Debut, Stael, Guzman, & Kumar, 2016) , de la Universidad de las Fuerzas Armadas- ESPE- Laboratorio de Microscopia Electrónica (Ver Figura 38 a, b y c). Después de una hora y media las nanopartículas se aglomeran, sin embargo existe sectores donde se encuentran las nanopartículas separadas todavía. También se puede apreciar que existen nanopartículas con un tamaño promedio de 27.72 nm. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 1.7

Las muestras constan de 57 individuos donde el 67% corresponde a un diámetro entre 5.11- 10.84 nm. Además, se realizó un estudio de tabla de frecuencias de nZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum*; relación 10:1), y se determinó que el 60% corresponde al intervalo de 5.11 a 9.89 nm (Ver Figura 39).

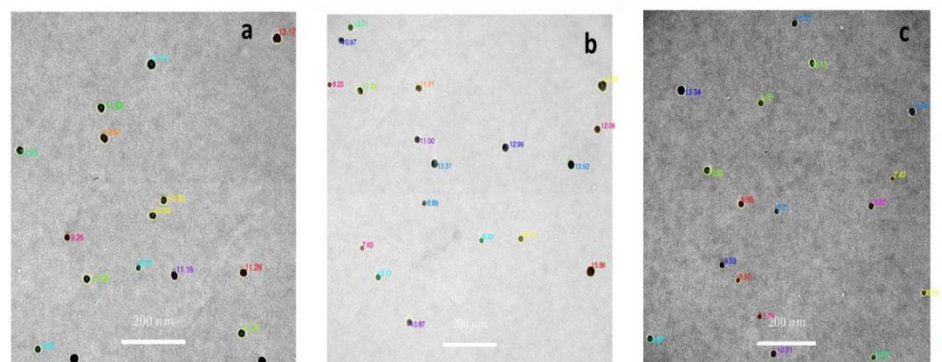


Figura 38 .Microfotografía tomadas en el MET de vZVI (0.1 M FeCl₃). Fuente. :

Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

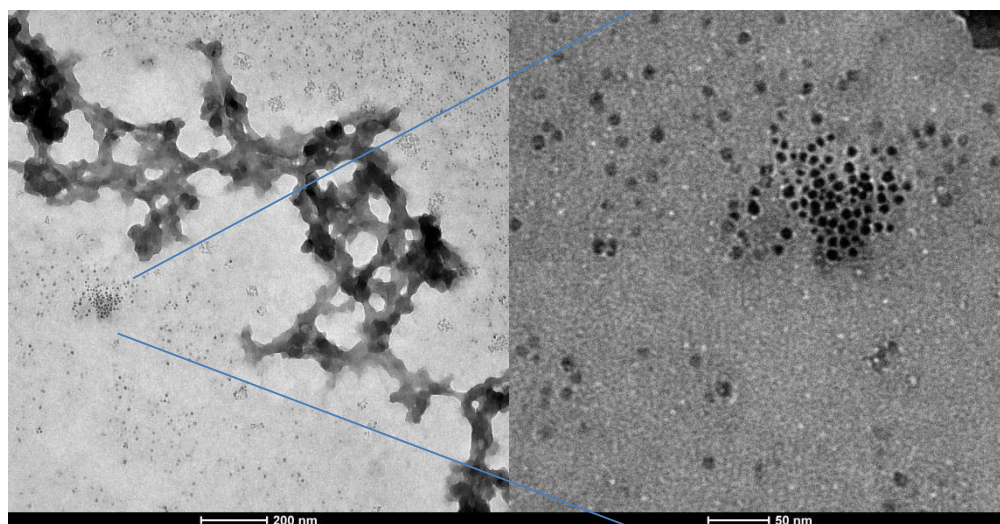
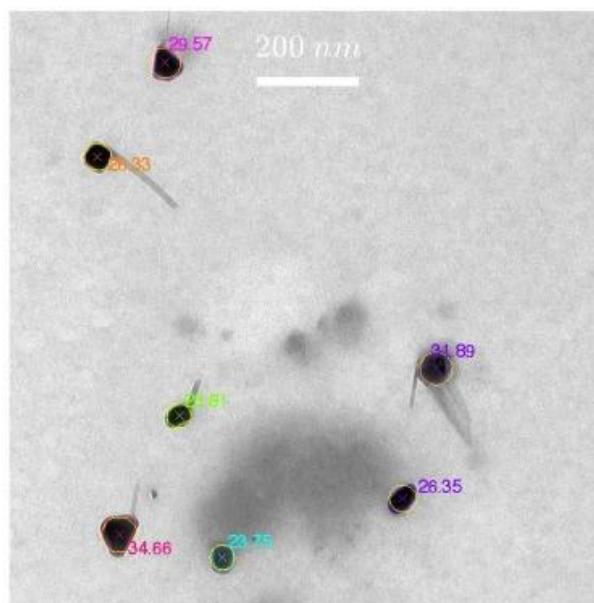


Figura 39. Tiempo 1h:30 min, vZVI FeCl₃ 0,1 M . Fuente: : Laboratorio de

Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015

Se tomó una microfotografía donde se evidencia que el tamaño de las nanopartículas es mayor al tamaño promedio. (Ver Figura 40)



*Figura 40. pZVI FeCl_3 0,1 M con *V.floribundum*. Fuente: : Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales UFA_ESPE 2015*

Tabla 18.pZVI (0.1 M FeCl_3)

	Diámetro nm
1	21,92
2	21,41
3	22,59
4	15,28
5	20,23
6	21,79
7	21,89
8	22,53
9	17,80
10	26,56
11	16,77
12	25,91

13	20,34
14	27,79
15	31,69
16	24,06
17	33,76
18	9,32
19	6,66
20	8,36
21	8,13
22	6,77
23	6,39
24	9,47
25	7,92
26	7,94
29	8,47
31	6,71
32	9,67
33	7,76
34	7,41
35	7,38
36	5,11
37	7,81
38	8,80
39	8,43
40	7,15
41	8,08
42	7,35
43	6,63
44	6,29
45	6,68
46	8,74
47	6,44
49	10,03
50	6,39
51	6,62
52	7,27
54	6,94
55	8,48
56	6,80
57	6,63

c.3 Presencia de nZVI en relación a la concentración Molar de FeCl₃

El 50% de toda la población de nZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y nZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1 se encuentran en un diámetro entre 5.08-9.94 nm.

De acuerdo a la concentración de nanopartículas, se puede apreciar en este análisis que aumenta el diámetro de las nanopartículas de acuerdo a la concentración, pero no de una manera significativa. El 56% de nanopartículas se encuentra en el intervalo de 5.08 a 9,94 nm y que en el intervalo de 19.66-24.52nm, corresponde al 43% para la concentración de 0.1M y 57% para 0.5M de FeCl₃ (Ver Tabla 18)

Tabla 19. Porcentaje de presencia de nZVI en relación a la concentración de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃) y pZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl₃)

FeCl ₃ M	Intervalo nm	Porcentaje de presencia de
	(5.08-9.94)	
0.001	38	56%
0.1	18	26%
0.5	12	18%
	(9.94-14.8)	
0.001	5	14%
0.1	12	34%
0.5	18	51%
	(14.8-19.66)	
0.001	0	
0.1	8	42%
0.5	11	58%
	19.66-24.52	
0.001	0	
0.1	6	43%
0.5	8	57%
	24.52-29.38	

0.001	0	
0.1	2	25%
0.5	6	75%
29.38-34.24		
0.001	0	
0.1	1	20%
0.5	4	80%
34.24-39.1		
0.001	0	-
0.1	0	
0.5	4	100%

Para determinar la redondez de las nZVI se ha utilizado un programa en MatLab, diseñado por (Arroyo, Debut, Stael, Guzman, & Kumar, 2016), investigadores de la Universidad de las Fuerzas Armadas- ESPE-Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales. Los datos obtenidos se los realizó para nZVI de extracto de mortiño y de capulí con 0.1M FeCl₃ y el análisis estadístico se puede observar en la tabla 19 , donde el 51% de las nZVI están entre 0,88 y 1 (Ver Tabla 19).

*Tabla 20.*Datos de redondez de nZVI

pZVI 0.1M FeCl₃	vZVI 0.1 M FeCl₃
0.94	0.95
1.06	1.01
0.90	0.96
0.97	1.01
0.54	0.97
0.75	0.97
0.72	0.98
0.90	0.96
0.81	1.02
0.87	0.97

0.55	1.01
0.96	0.99
0.94	0.99
0.91	0.97
0.91	0.94
0.92	0.95
0.54	0.91
0.96	0.81
0.92	0.84
1.11	0.85
0.83	0.78
0.99	0.83
0.95	0.85
0.92	0.78
0.86	0.89
1.02	0.80
0.89	1.01
0.82	1.05
0.93	0.80
0.76	0.84
0.66	0.77
1.00	0.68
0.85	0.82
0.57	0.85
0.57	0.88
0.57	0.89
0.93	0.57
0.97	0.82
0.92	0.82
0.57	0.86
0.90	0.81

0.77	0.85
0.65	0.90
0.93	0.78
0.86	0.88
0.89	0.64
0.89	0.81
0.89	1.02
0.96	0.54

Análisis de la estructura mineral de las nanopartículas con Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura mineral de las nanopartículas se caracterizó en profundidad mediante el ensayo de DRX. Los picos en el diagrama fueron identificados como óxidos de hierro y hierro cero-valente, respectivamente. La concentración de Fe(0) es del 10% correspondiente para las pZVI preparadas con 0.1 M FeCl₃ y de 23% corresponde para las vZVI sintetizadas con 0.1 M FeCl₃. Este resultado confirma que el extracto frutal de *V.floribundum* posee una mayor capacidad antioxidante para reducir el Fe(III) a Fe(0) (Ver Figura 41 a y b) y anexos. La Figura 41 muestra el patrón de DRX de nanopartículas de vZVI sintetizadas. Las principales reflexiones de Bragg a valores de 2θ son 44.25, 65.96 y 83.68° que corresponden a los planos (110), (200) y (211) de αFe cristalino (código 98-042-6989 Fe1) de un cubo cristalino centrado en el cuerpo (bcc). La composición mineral de las nanopartículas fabricadas es similar a las reportadas anteriormente por Murgueitio et al, 2016 (Murgueitio, Cumbal, Debut, & Landívar, 2016). Además, los resultados de DRX revelaron que las nanopartículas producidas como tales contienen un 24% de hierro metálico.

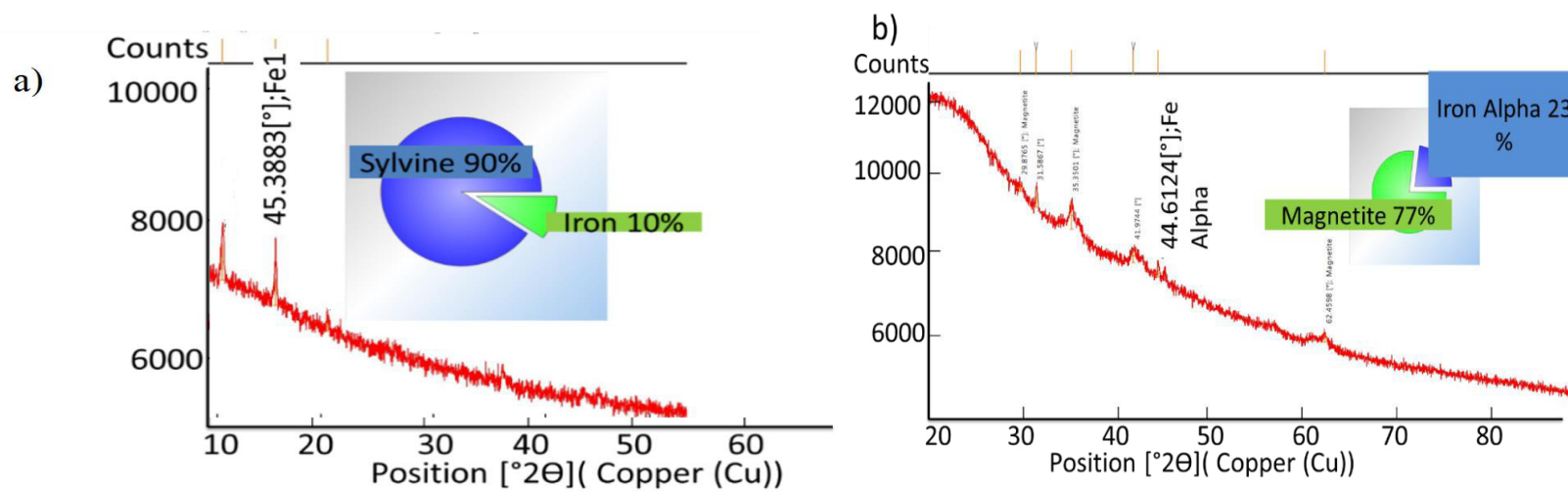


Figura 41 . DRX de nanopartículas : a) pZVI (0.1 M FeCl_3) b) vZVI (0.1 M FeCl_3)

Con el propósito de verificar la relación de extracto frutal de mortiño y solución de FeCl_3 que proporciona mayor concentración de hierro cero valente empleando DRX, se elaboró la Tabla 2020.

Tabla 21. Porcentaje de $\text{Fe}(0)$, relación de FeCl_3 0.1M con extracto frutal de mortiño

(v/v)

Relación volumen extracto frutal:0.1M $\text{FeCl}_3(\text{s})$	Muestras	% $\text{Fe}(0)$
1:1	M1	12
	M2	8
	M3	39
2:1	M4	26
	M5	9
	M6	15
3:1	M7	24
	M8	7.9
	M9	18
	M10	15.8
	M11	15

La tabla 20 se preparó empleando el extracto de mortiño y diferentes proporciones estequiométricas de 0,1 M de FeCl_3 . Se observa que la relación de extracto frutal: FeCl_3 (2:1), proporciona un mayor porcentaje de $\text{Fe}(0)$ en las nanopartículas (9% a 26 %),

de manera que no justifica la preparación de nanopartículas con una relación mayor de extracto frutal y sería un gasto innecesario.

Análisis de los enlaces que participan en la síntesis de nanopartículas con Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR)

Para el espectro infrarrojo de pZVI (0.1 M FeCl_3) y extracto frutal *P. serotina* (Ver Figura 42) se pudo evidenciar diferencias en la zona de huella digital donde las señales del extracto frutal de 1456 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} , 878 cm^{-1} , desaparecen ya formadas las nanopartículas. En la Tabla 21, se describen los grupos funcionales y el movimiento molecular correspondientes a cada pico en ambos espectros.

En lo que comprende al extracto de baya de mortiño en la formación de nanopartículas, se puede observar en la Figura 43 y la Tabla 222, los picos en el rango de $3650\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ están relacionados con las vibraciones de los grupos OH de los polifenoles o del extracto de mora de mortiño, las posiciones de 1620 a 1690 cm^{-1} se atribuyen a los aldehídos ($\text{C}=\text{O}$) de un éster de azúcar (Genuino H. C., 2013). Estos picos en conjunto con el pico de 1089 cm^{-1} (estiramiento de CO) representan la cantidad de carbono que pertenece al extracto (Cumbal et al., 2017). Por el contrario, para las nanopartículas, se pueden ver picos de $\text{C}=\text{C}$ alqueno conjugado cis y anillo de benceno 1634.98 cm^{-1} (Ortega, 2007). Además, las bandas pertenecientes a la fase goethita ($\alpha\text{-FeO (OH)}$) con su vibración del enlace Fe-O en modo de estiramiento se ven a 630 cm^{-1} (Palacios, De los Santos Valladares, Bustamante, & González, 2012). Por lo tanto, estos grupos pueden haber participado en la síntesis de nanopartículas. Por lo tanto, el análisis FTIR

confirma la presencia de compuestos fenólicos y antocianinas en el extracto de capulí y mortiño y además actúa como agentes reductores para la funcionalización de nZVI.

Tabla 22. Resultados de la química del Extracto frutal y Nanopartículas. **Fuente:** (Flores, 2011)

Número de onda (cm-1)	Presencia del pico		Movimiento molecular	Grupo funcional
	Extracto frutal	NPs Fe(0)		
				Alcoholes y fenoles
3346	Si	Si	O-H (estiramiento)	poliméricos
2984	Si	No	C-H (estiramiento)	Alcano -CH ₃
2908	Si	No	C-H (estiramiento)	Alcano -CH ₂ -
1647	Si	No	C=O (estiramiento)	Quinonas
1644	No	Si	C=C (estiramiento)	Alqueno en un anillo de 6 miembros
1456	Si	No	C-H (deformación) C=C (estiramiento)	Alcano -CH ₃ Aromaticos Homocíclicos (5 H adyacentes)
1390	Si	No	O-H (deformación) O=C-O (estiramiento simétrico)	Alcoholes Terciarios y Fenoles
1149	Si	No	C-O (estiramiento)	Fenol
1045	Si	Si	C-O (estiramiento)	Alcoholes (primarios y secundarios) y Fenoles
878	Si	No	C-H (deformación)	Benceno 1,2,4 - trisustituido
622	Si	Si	C=O (estiramiento)	Compuestos Carbonílicos
604	Si	Si		Alqueno
569	Si	Si		Alqueno
545	No	Si	C=C (estiramiento)	Alqueno
517	No	Si	$\begin{array}{c} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C = C & \\ & / & \diagdown \\ R & & H \end{array}$	Aromáticos homocíclicos 1,3,5 trisustituidos
511	Si	No		
490	Si	No		Alqueno
480	No	Si	C=C (estiramiento)	Alqueno
456	Si	No	$\begin{array}{c} R & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C & \\ & / & \diagdown \\ H & & R \end{array}$	Alqueno
455	No	Si		Alqueno
441	Si	No		Alqueno

434	No	Si	Alqueno
404	No	Si	Alqueno

Tabla 23. Picos FTIR para extracto y nanopartículas

Peak			Peak		
Name	cm ⁻¹		Name	cm ⁻¹	
1	3409.72	Vibraciones de grupos OH de la mayoría de compuestos fenólicos	a	3354.02	Vibraciones (inter o intramolecular) de grupos -OH de fenoles
3	1594.46	C=C anillo de estiramiento en polifenoles	b	1634.98	C=C alqueno conjugado cis y anillo de benceno
4	1405.43	vibración de flexión en el plano de -OH en fenol	c	1068.42	v sim. Anillo formador de éter C-O o éter arílico
5	1070.42	v sim. Anillo formador de éter C-O o éter arílico	d	630.23	Enlace Fe-O en modo de estiramiento (tensión)

Los enlaces funcionales no cambian la ubicación de las bandas en las nanopartículas cero valentes porque la mayoría de la solución de nanopartículas está formada por polifenoles del extracto de la fruta que actúan como agentes estabilizadores y otra actúa como agente reductor de Fe (3) a Fe (0), para que pueda ver los mismos grupos funcionales y también diferentes bandas

No hubo absorbancia entre $2220\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ por lo que no hay grupo cianuro presente en todos los extractos de frutas porque no son tóxicos (Praveen & Ashalatha, 2015), (Fernández , 2017). Se puede apreciar los grupos funcionales y el movimiento molecular correspondientes a cada pico en ambos espectros . Hay que tomar en cuenta que también los extractos frutales poseen glucosa , fructosa y sacarosa por tanto en la zona dactilar se puede observar que las bandas comprendidas entre $900\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$ pertenecen a estos azúcares . Las bandas comprendidas entre 900cm^{-1} y 1153cm^{-1} se asignan a los enlaces C-O y C-C , $1199\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ a O-C-H, C-C-H , C-O-H, por lo tanto para la fructosa será en la banda de 1063 cm^{-1} , sacarosa 1055cm^{-1} y 1138 cm^{-1} (Tewari & Irudayaraj, 2004)

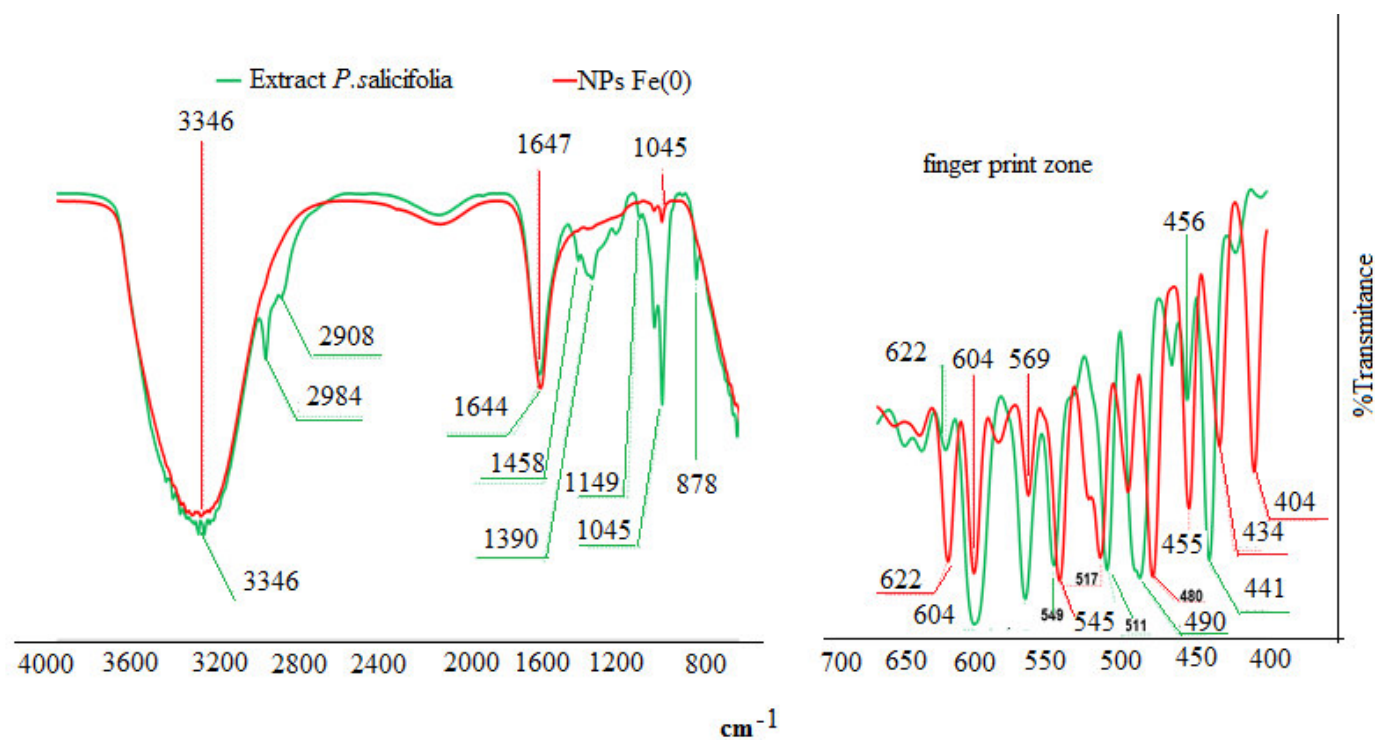


Figura 42. Espectros de absorción de FTIR de pZVI (0.1 M FeCl_3 ; *P. serotina* ; relación 10:1) y extracto frutal . **Autor:**

Cumbajín&Murgueitio 2016

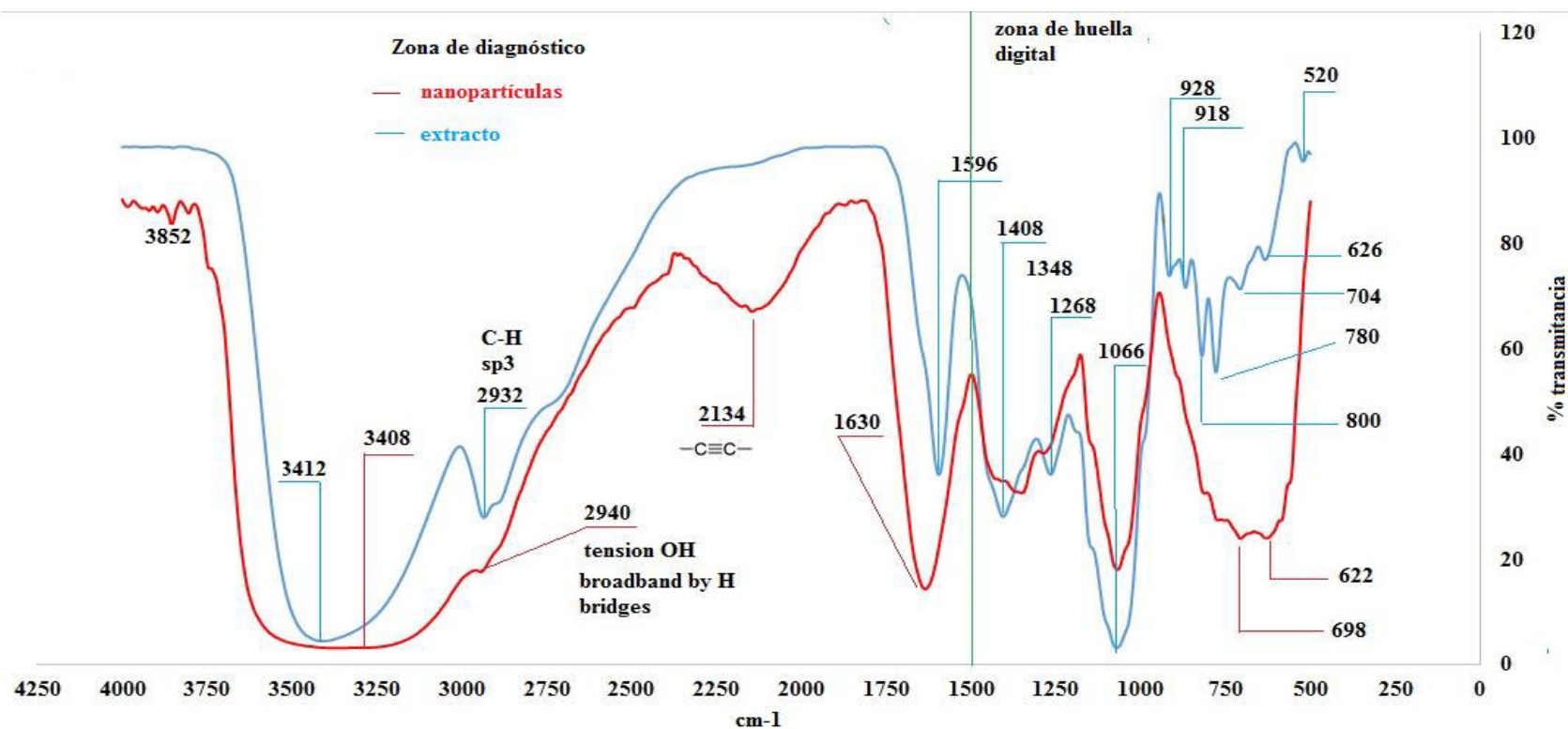


Figura 43. FTIR: vZVI con *V. floribundum* y relación FeCl_3 0,1 M 2: 1 con *V. floribundum* . Fuente **Laboratorio de Metalurgia**

Extractiva Politécnica Nacional, Quito-Ecuador 2017

Remoción de HTPs con nanopartículas vZVI , en pruebas en lotes.

f.1 Remoción de HTPs en aguas contaminadas

Los cromatogramas en las Figuras 44 a&b y 45 a&b muestran la distribución de los picos de HTPs en agua antes y después del tratamiento con vZVI, respectivamente. Los porcentajes calculados de remoción de HTPs son 85.94% (CHTPs, i = 9.32 mg / L y CHTPs, f = 1.31 mg / L) y 88.34% (CHTPs, i = 94.20 mg / L y CHTPs, f = 26,80 mg / L). Se observa en la Figura 43 a que los picos en el rango de 7.5 min a 8 min y más allá de 8.2 min desaparecen, en comparación con la Figura 44 b. Además, el pico largo a los 8.2 min permanece después del tratamiento porque esto corresponde al orto-terfenilo, compuesto que se usa como un sustituto para el control de calidad. La misma tendencia se observa en las Figuras 45 a&b. Los carbonos que se analizan van desde el C8 al C40 (volátiles). Se observa adicionalmente que en la Figura 44, se han volatilizado los carbonos C7-C10, esto se podría atribuir a la manipulación propia del tratamiento. El rendimiento de los nanomateriales en la eliminación de HTPs se puede atribuir a su área de superficie aumentada y a su mayor reactividad, así como a la posibilidad de tratamiento in situ.

Data File: C:\EZChrom SI\Projects\Default\Data\SEPTIEMBRE 2017\05-09-2017\MUESTRAS\AGUAS ESPE\m11576 tph
 Method: D:\Default\Method\TPH\TPH C8 C40 05092017.met
 Acquired: 05/09/2017 18:04:48
 Printed: 16/10/2017 12:24:41
 Vial: 12 Iny 1 uL

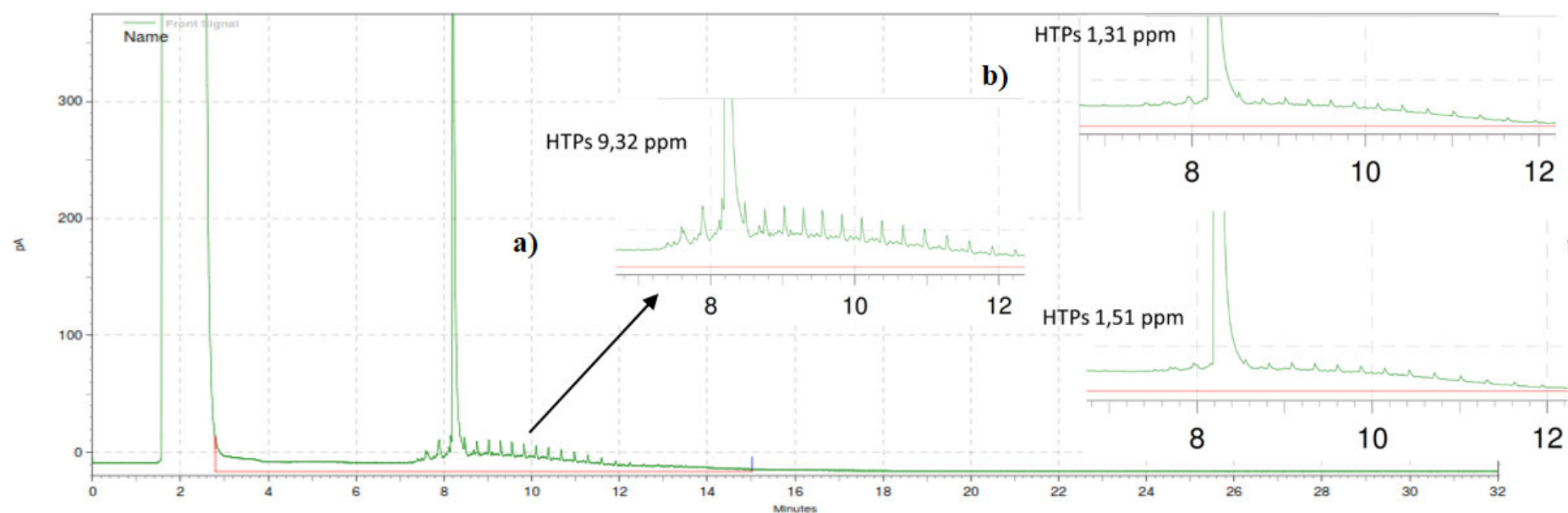


Figura 44. Cromatogramas de HTPs en aguas contaminadas Ci 9,32 ppm , b) Cf 1,31ppm. Antes y después del tratamiento con vZVI y extracto frutal . *Fuente Laboratorio Lassa. Anexo Cromatogramas código muestra 11576 ,11577, 11578, año 2017*

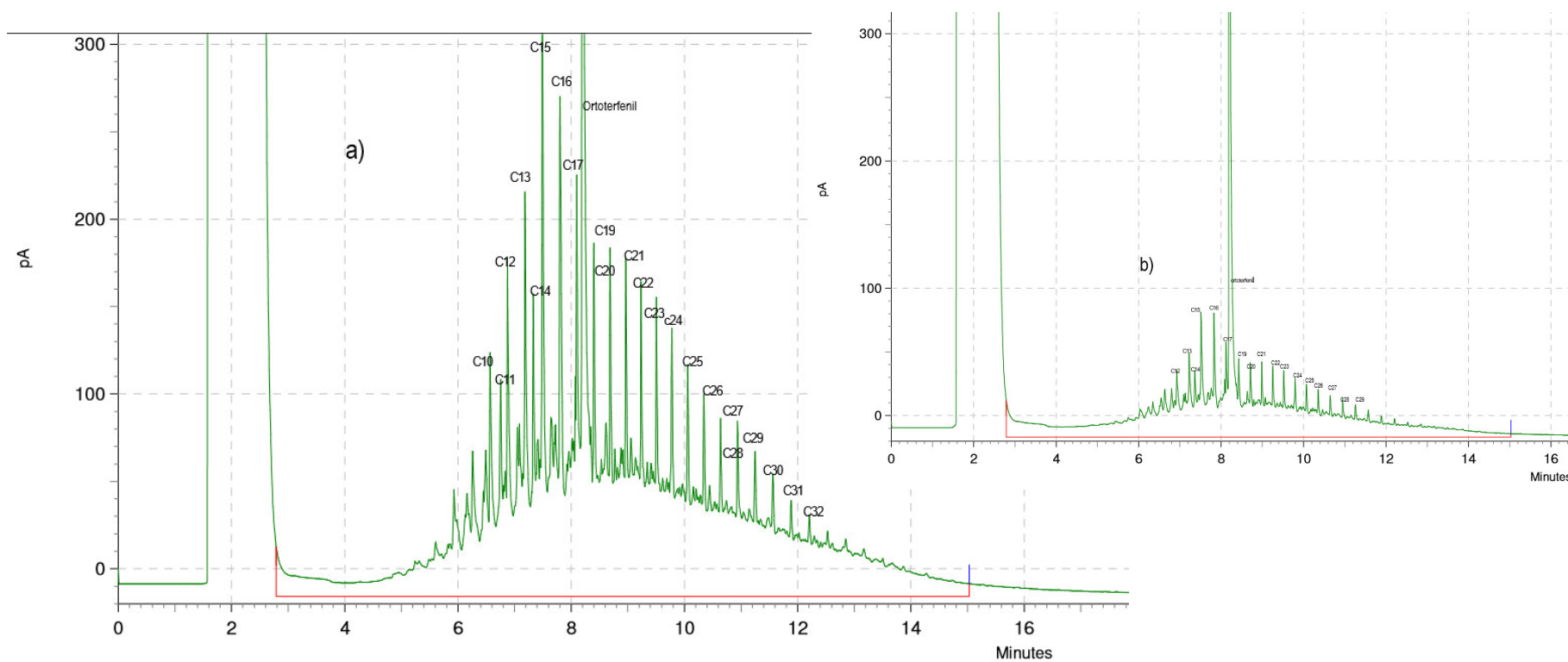


Figura 45 a). Cromatogramas de HTPs en aguas contaminadas Ci 94,20 ppm , b) Cf 26,80ppm. Antes y después del tratamiento con vZVI y extracto frutal . *Fuente Laboratorio Lassa 2017. Anexo Cromatogramas código muestra 11583 ,11584*

f.2 Remoción de HTPs en suelo contaminado en pruebas en lotes.

Los resultados muestran en la Figura 46 a&b que vZVI eliminó 81.90% de hidrocarburos de petróleo del suelo después de 32 h de tratamiento CHTPs, $i = 5000$ mg / kg; CHTPs, $f = 931.8$ mg / kg . En la Figura 47 a&b se observa que CHTPs, $i = 1284$ mg / kg; CHTPs, $f = 757$ mg / kg con un porcentaje de remoción del 24,6%. La eliminación de los HTPs de los suelos se puede atribuir a la alta reactividad y sorción de las nanopartículas (Mueller & Nowack, 2010). El poder reductor de las nanopartículas de hierro es proporcionado por su núcleo, que se compone principalmente de hierro de valor cero. Mientras que la cobertura de las partículas a nanoescala contiene óxidos e hidróxidos de hierro que suministran sitios reactivos para la inmovilización de grandes hidrocarburos de petróleo y la formación de complejos químicos. También se realizaron mediciones de HTPs en el suelo después de 40, 56 y 64 h de tratamiento. No muestra más eliminación de HTPs, lo que indica que el tratamiento alcanzó el estado estable. Un estudio previo ha demostrado que la reducción del 70% de pireno contenida en muestras de suelo se logró en 60 minutos al poner en contacto el suelo con polvos de ZVI a nanoescala en solución acuosa bajo condiciones ambientales sin control de pH (Chang, 2005). Nuestro tratamiento lleva más tiempo porque los TPH son un cóctel de cientos de derivados con diferente peso molecular, tamaño, viscosidad, solubilidad, hidrofobicidad, etc., que pueden influir en la eliminación.

Los resultados indican que la remediación de suelos contaminados con petróleo utilizando partículas vZVI se debió a su alta reactividad y gran sorción (Mueller & Nowack, 2010) . El poder reductor de las nanopartículas elementales de hierro es proporcionado por su núcleo que se compone principalmente de hierro cero-valente,

mientras que la cobertura de estas nanopartículas contiene óxidos e hidróxidos de hierro, debido a la oxidación de $\text{Fe}(0)$, suministra los sitios reactivos para la inmovilización de los grandes hidrocarburos de petróleo y la formación de complejos químicos. Además la porosidad de la nanopartícula, que es también un factor importante en la reactividad físico-química (Cook, 2009) .

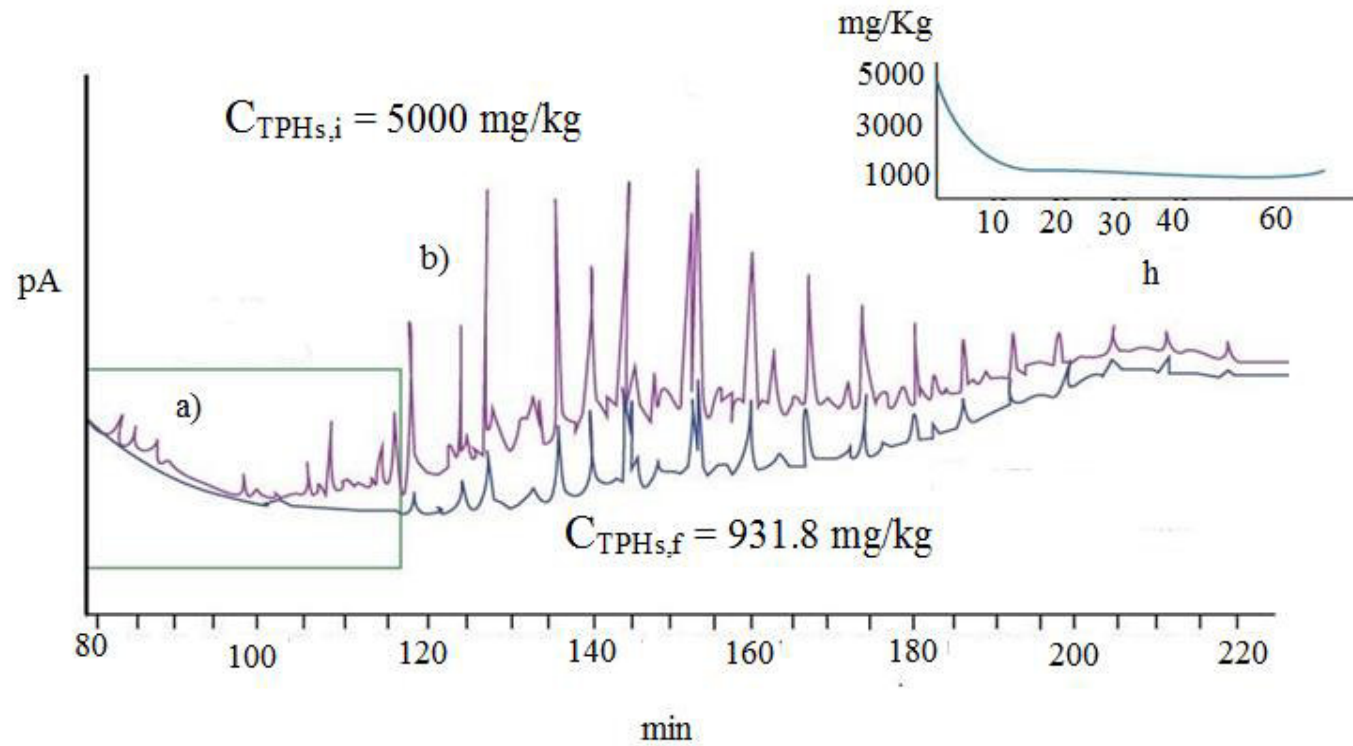


Figura 46. Cromatograma del tratamiento de remoción de petróleo con vZVI 0.1M *V. floribundum* en relación 2:1 (v/v). **Fuente Laboratorio Medio Ambiente 2016**

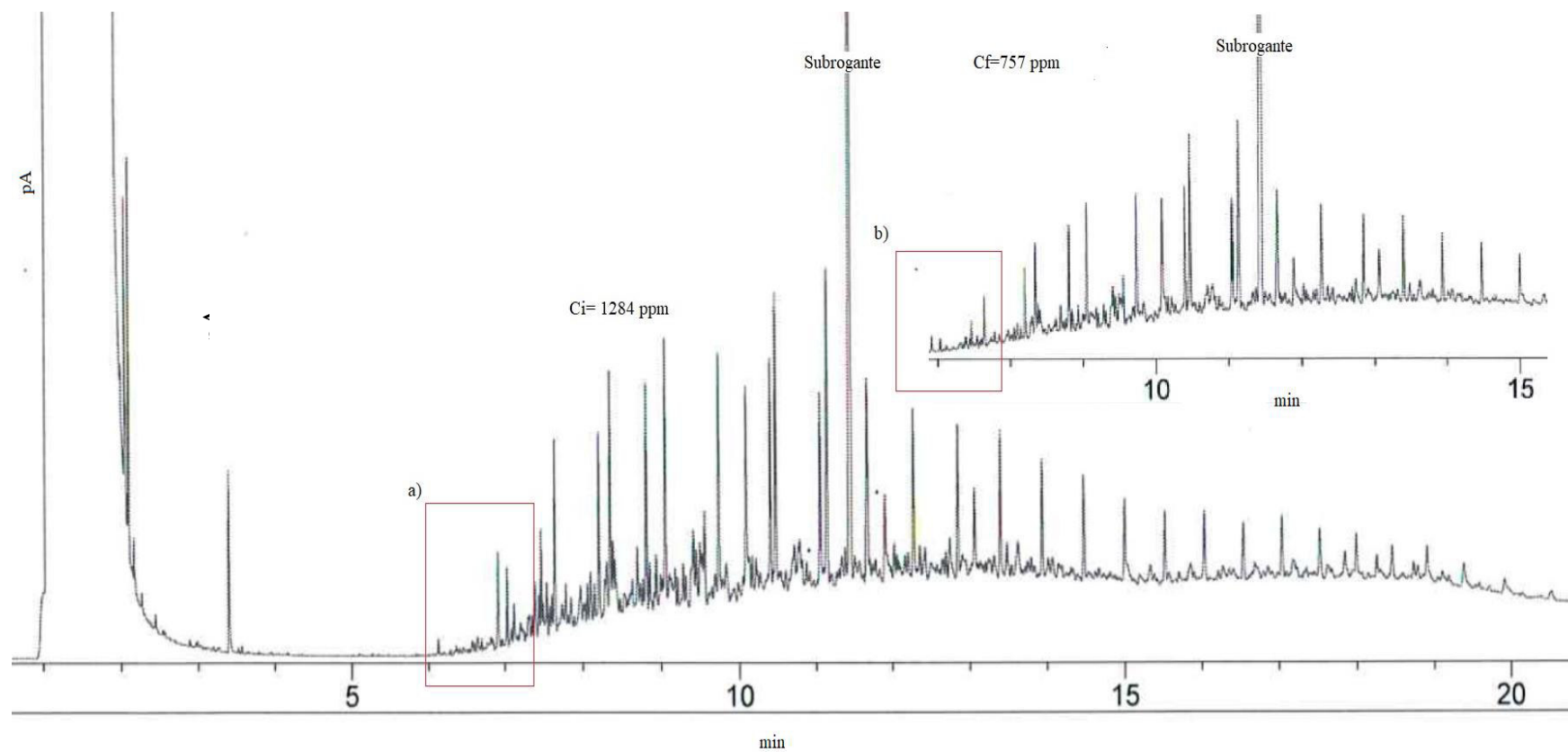


Figura 47. Remoción de petróleo con vZVI 0.1M *V. floribundum* en relación 2:1 (v/v) .Fuente: Laboratorio Gruntec 201

Cinética de remoción de HTPs con nanopartículas vZVI(0.1MFe) al suelo contaminado en pruebas en lotes.

Se determinó que con la utilización de vZVI(0.1MFe) en relación (volumen Nps con peso de suelo contaminado) 1:1 (v/p), la cinética de remoción de HTPs, se completó en 40h, con una remoción de 36.61% de CHTPs i=304.26 mg/kg ; CHTPs f=192.87 y con un porcentaje de remoción de 81.76% para CHTPs i=5100 mg/kg; CHTPs f=925 mg/kg) (Ver Tabla 23). Por otra parte, con estos resultados es posible optimizar el protocolo de remoción de HTPs aplicado anteriormente

El orden de reacción es cero para baja concentración y para concentraciones mayores es de primer orden (Figura 48&49). En otros estudios se ha demostrado que la cinética de degradación de hidrocarburos en suelos es de primer orden (Admon, Green , & Avnimelech, 2001; Maletic, Dalmacija, Roncejebic, Agbaba, & Petrobic , 2009; Roncevic, y otros, 2005) citado en (Ordaz , y otros, 2011).

Tabla 24. Porcentaje de remoción de HTPs en lotes, arena de río con solución de nZVI en la relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones

Tiempo horas	C	R %	C	R %
	Nivel 1		Nivel 2	
	mg/kg		mg/kg	
0	304.26		5100	
8	264.58	13.04	1800	64.71
16	257.23	15.46	1100	78.43
24	241.05	20.77	931.78	81.73
32	201.2	33.87	950	81.37
40	192.87	36.61	925	81.86
64			930	81.76

C concentración R remoción

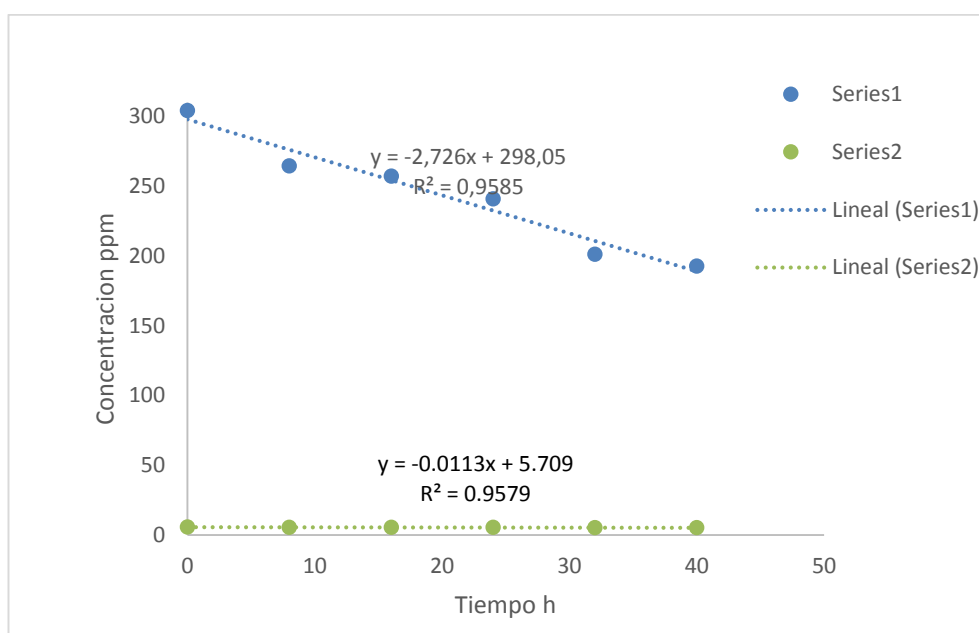


Figura 48 . Cinética de remoción de HTPs desde suelos contaminados usando vZVI en relación 1:0.5 p/v (para bajas concentraciones)

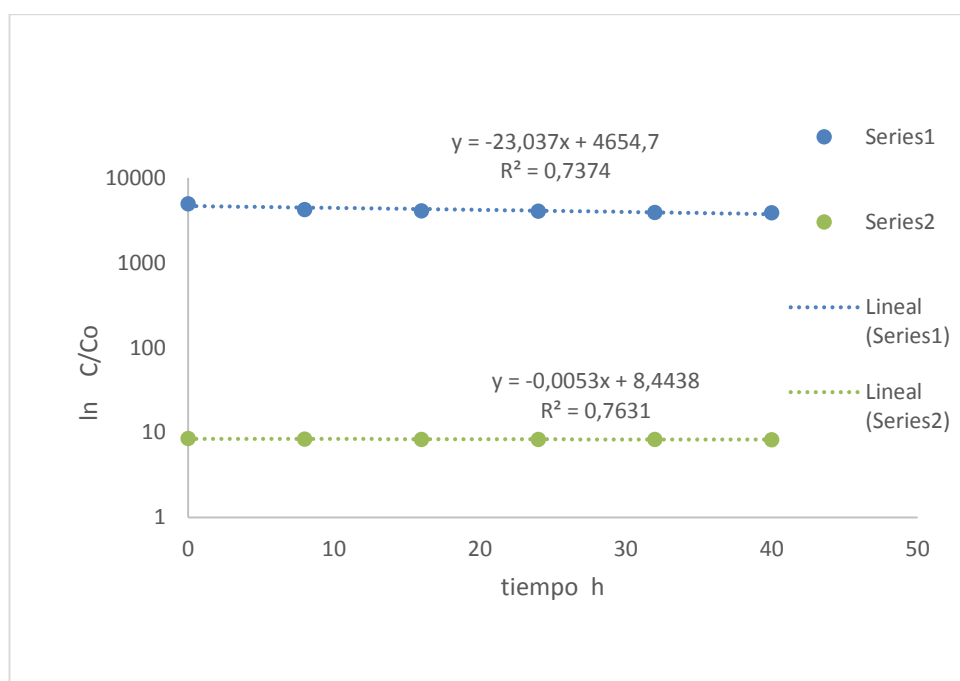


Figura 49 . Cinética de remoción de HTPs desde suelos contaminados usando nZVI en relación 1:0.5 p/v (para elevadas concentraciones)

Aplicación de las nanopartículas a suelos contaminados con HTPs empacados en columnas de lecho fijo

Se utilizó arena dopada con concentraciones ~10000 mg/Kg de HPTs y se trabajó con las siguientes relaciones: i) arena de construcción y solución de vZVI en relación: (1:1 p/v), (1:1,5 p/v); ii) arena de río y solución de vZVI en relación: (1:0,5 p/v) ; (1:0,5 p/v) con recirculación, (1:1 p/v), (1:1,5 p/v), (1:2 p/v). Los resultados se indican en las tablas: 24,25,26,27,28,29,30

*Tabla 25.*Concentración de HTPs en columna, arena de construcción contaminada, tratada con solución de vZVI en relación 1:1 (p/v)

Concentración(mg/L)			
	R 1	R 2	R 3
Ci	8288,8	7592,6	8621,8
S 1	1532,5	2929,3	1416,2
S 2	2215,3	2981,1	2072,0
S 3	N/D	3215,9	2755,8
promedio			2081.33
S sección			
R repetición			
N/D no determinado			

En la Figura 50, se observan el cromatograma de HTPs antes del tratamiento (CHTPs,i= 8621.8mg/Kg) y después del tratamiento (CHTPs,f= 2081.33 ppm), lográndose una remoción de 75.86%.

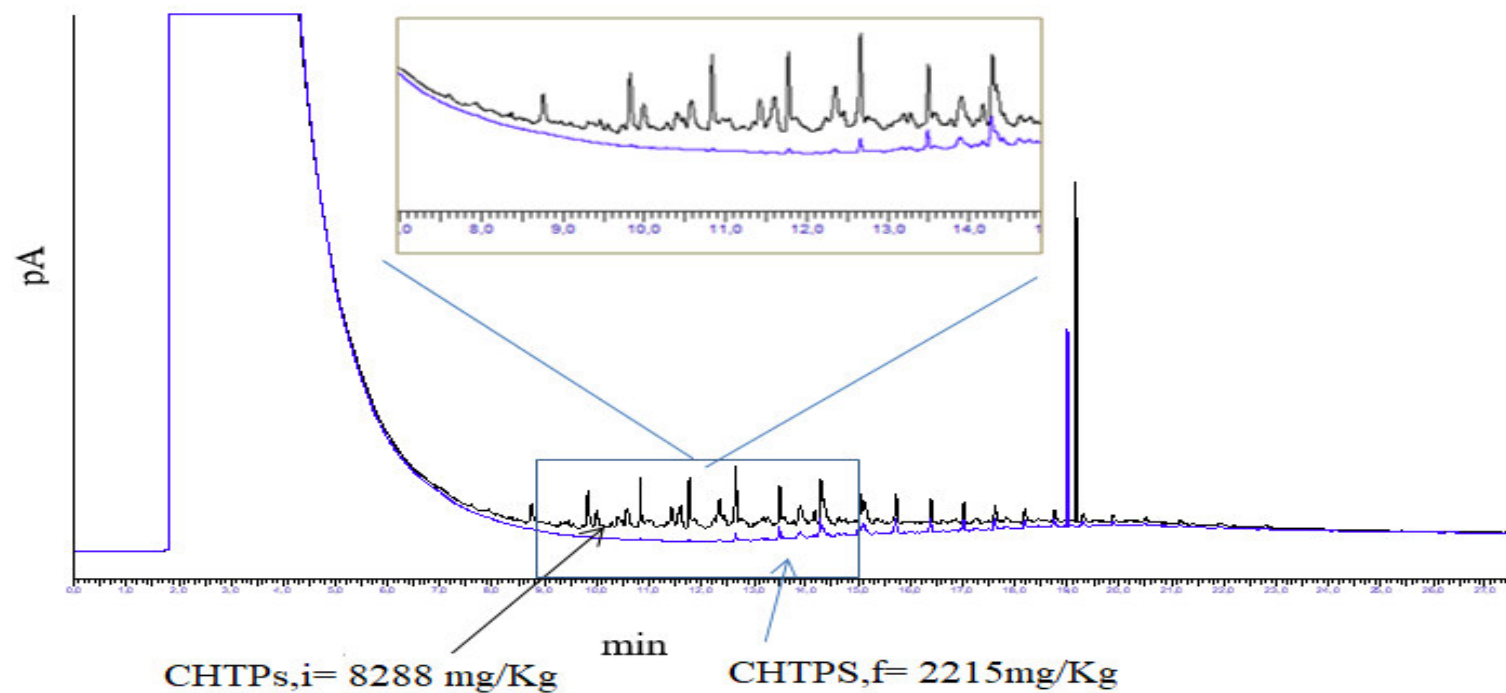


Figura 50. Cromatograma de la remoción de HTPs ~10000ppm con solución de vZVI en la relación (1:1 p/v) . *Fuente: Murgueitio&Zurita*

*Tabla 26.*Concentración de HTPs en columna, arena de construcción contaminada, tratada con vZVI en relación 1:1.5 p/v.

Concentración (mg/Kg)			
	R 1	R2	R3
Ci	9869,9	6819,5	7422,9
S1	4586,8	3388,8	3734,4
S2	3706,9	3365,5	3730,6
S3	3883,3	4452,0	2453,6
Ci Concentración	R repetición		S sección

*Tabla 27.*Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:0.5 p/v y recirculación.

Concentración(mg/Kg)			
	R 1	R 2	R 3
Ci	9495	5921	8580
S 1	3526	2351	2181
S 2	2955	3464	1508
S 3	3912	4727	1799
Ci concentración Inicial	R repetición		S sección

*Tabla 28.*Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:0.5 p/v.

Concentración(mg/Kg)			
	R 1	R 2	R 3
Blanco	7042	9304	7718
S 1	5387	5688	6021
S 2	4807	6008	7199
S 3	4787	7499	5989
Ci concentración Inicial	R repetición		S sección

*Tabla 29.*Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:1 p/v

	Concentración(mg/L)		
	R 1	R 2	R 3
Blanco	10929,2	11111,9	10082,3
S 1	3328,1	4431,2	3534,4
S 2	4630,6	4496,6	3596,5
S 3	4811,2	4162,1	4095,4
Ci concentración Inicial	R repetición		S sección

*Tabla 30.*Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:1.5 p/v.

	Concentración(mg/L)			
	R 1	R 2	R 3	Promedio
Blanco	6745,3	5898,7	5328,9	5990,9
S1	1284,1	1550,0	1078,6	1304,3
S2	2252,5	999,0	822,4	1358,0
S3	490,1	1973,8	1406,9	1290,3
Ci concentración Inicial	R repetición		S sección	

*Tabla 31.*Concentración de HTPs en columna, arena de río contaminada, tratada con vZVI en relación 1:2 p/v.

	Concentración (mg/L)		
	R 1	R 2	R 3
Blanco	12900	11135	10962
S 1	6334	5015	1572
S 2	7458	3367	4166
S 3	4869	4652	4954
Ci concentración Inicial	R repetición		S sección

Las concentraciones medidas se transformaron a porcentajes de remoción (Ver Tabla 31), para visualizar mejor los resultados entre los dos tipos de arena y verificar si existe alguna diferencia significativa en el proceso de remoción, así como también confirmar si la cantidad de nanopartículas adicionadas afecta al tratamiento. De los

estudios estadísticos se comprueba que no existe diferencia significativa estadística entre utilizar arena comercial o arena río. De igual manera se verifica que el volumen de nanopartículas utilizado en los tratamientos tampoco produce una diferencia significativa, de acuerdo al análisis de varianza , se puede ver los resultados estadísticos en el cap.5.

Tabla 32. Porcentajes de remoción de HTPs desde suelos contaminados empacados en columna. i) arena de río con vZVI en relación: (1:1 p/v) y (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI en relación: (1:1 p/v) y (1: 1.5 p/v)

1	2	3	4
Arena C.: vZVI	Arena Río:vZVI	Arena C.: vZVI	Arena Río:vZVI
(1:1 p/v)	(1:1 p/v)	(1:1.5 p/v)	(1:1.5 p/v)
%	%	%	%
81.24	68.92	42.93	78.57
72.88	56.75	53.88	62.40
100.00	55.07	51.68	91.82
64.14	58.62	57.84	74.13
63.50	58.01	58.13	83.32
60.63	61.13	44.61	67.05
82.66	66.99	53.54	82.00
74.63	66.41	53.58	86.27
66.26	61.75	69.47	76.52

Se realizó el análisis de varianza de un solo factor para los tratamientos de: i) arena de río con vZVI en relaciones: (1:0.5 p/v), (1: 1 p/v), (1: 1.5 p/v) y (1: 2 p/v) con 95% de probabilidad, se transformó las concentraciones a porcentajes de remoción (Ver 32& 33)

Tabla 33. Porcentaje de remoción de HTPs desde suelos contaminados empacados en columna. Arena de río con vZVI en relaciones: (1:0.5 p/v), (1: 1 p/v), (1: 1.5 p/v) y (1: 2 p/v)

1 arena de río:vZVI (1:0.5 p/v) %	2 arena de río:vZVI (1:1 p/v) %	3 arena de río:vZVI (1:1.5 p/v) %	4 arena de río:vZVI (1:2 p/v) %
32.84	68.92	78.57	45.70
40.07	56.75	62.40	36.07
40.32	55.07	91.82	58.26
29.09	58.62	74.13	57.01
25.10	58.01	83.32	71.14
6.51	61.13	67.05	60.12
24.94	66.99	82.00	86.52
10.25	66.41	86.27	64.29
25.34	61.75	76.52	57.53

Tabla 34. Porcentaje de remoción de HTPs desde suelos contaminados empacados en columna. Arena de río con vZVI en relación: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) con recirculación, (1: 1 p/v), (1: 1.5 p/v) y (1: 2 p/v)

1 Arena de río :vZVI (1:0.5 p/v) %	2 Arena de río:vZVI (1:0.5 p/v) recirculación %	3 Arena de río:vZVI (1:1 p/v) %	4 Arena de río:vZVI (1:1.5 p/v) %	5 Arena de río:vZVI (1:2 p/v) %
32.84	55.92	68.92	78.57	45.70
40.07	63.06	56.75	62.40	36.07
40.32	51.09	55.07	91.82	58.26
29.09	70.61	58.62	74.13	57.01
25.10	56.69	58.01	83.32	71.14
6.51	40.90	61.13	67.05	60.12
24.94	72.73	66.99	82.00	86.52
10.25	81.15	66.41	86.27	64.29
25.34	77.51	61.75	76.52	57.53

Se realizó el tratamiento de remoción con 50 mL de solución de vZVI (0.1MFeCl_3), con diferentes concentraciones de petróleo de 22°API, en 100 g de sedimento dopado en tres valores de concentración de petróleo (10000, 5000, 1000 mg/Kg). Se observa que la mayor remoción se logra en los tratamiento con concentraciones de de HTPs de 10000 mg/Kg y 5000 mg/Kg

Las mayores remociones corresponden para: 10000 mg/Kg \rightarrow 86.20%, 5000 mg/Kg \rightarrow 89.76% y 1000 mg/Kg \rightarrow 39.18 % (Tabla 34 & 35). Por lo tanto mas eficiente es la remoción a concentraciones mayores, cuando se utiliza 50mL de nanopartículas y recirculando.

*Tabla 35.*Concentración de HTPs en suelos empacados en columna. Suelo: arena de río con vZVI en relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones

	10000 ppm			5000 ppm			1000 ppm		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
Ci	10075.78	10918.06	10496.92	5594.46	5986.85	5790.66	828.59	1063.06	945.82
S1	1390.66	3729.61	2560.13	941.94	1155.65	1048.80	753.87	762.43	808.15
S2	4063.52	6249.75	5156.64	1459.58	773.85	1116.71	667.91	745.31	806.61
S3	1672.68	2865.43	2269.06	572.86	1353.58	963.22	795.92	646.53	721.22

R1 repetición 1

S1 sección 1

*Tabla 36.*Porcentaje de remoción de HTPs en suelos empacados en columna. Suelo: arena de río con vZVI en relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones

	10000 ppm			5000 ppm			1000 ppm		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Ci	10075.78	10918.06	10496.92	5594.46	5986.85	5790.66	828.59	1063.06	945.82
S1	86.20	65.84	75.61	83.16	80.70	81.89	9.02	28.28	14.56
S2	59.67	42.76	50.87	73.91	87.07	80.72	19.39	29.89	14.72
S3	83.40	73.76	78.38	89.76	77.39	83.37	3.94	39.18	23.75

C concentración.

R repetición

Modelación de derrame de petróleo en acuíferos confinados

En la Figura 51, se observa, la simulación de un derrame de petróleo en tres dimensiones de un acuífero confinado con una concentración de 18300 mg/Kg, se ve que la concentración disminuye progresivamente hasta ~100 mg/Kg. A fin de comprobar la validez del modelo, se realizaron simulaciones predictivas del desarrollo de la pluma del contaminante en estado transitorio por 1 mes.

En la Figura 52, se aprecia el modelo con un pozo de inyección del contaminante y con líneas de flujo, la pluma alcanza rápidamente concentraciones mayores de 1300 mg/Kg en la mitad del acuífero.

En la Figura 53 se puede apreciar el modelo con un pozo de inyección del contaminante con líneas de flujo y dos pozos de extracción, considerando uno de extracción de agua de los moradores y el otro pozo de control, la concentración de HTPs alcanza al pozo de extracción con una concentración de 1200 mg/Kg.

Se ha tratado de realizar una optimización del modelo, sin recurrir a una mayor complejidad ya que demanda tener mayor cantidad de datos que lo sustenten, requiriendo más pruebas de campo y/o experimentales que no pueden ser fundamentales para lograr los objetivos planteados.

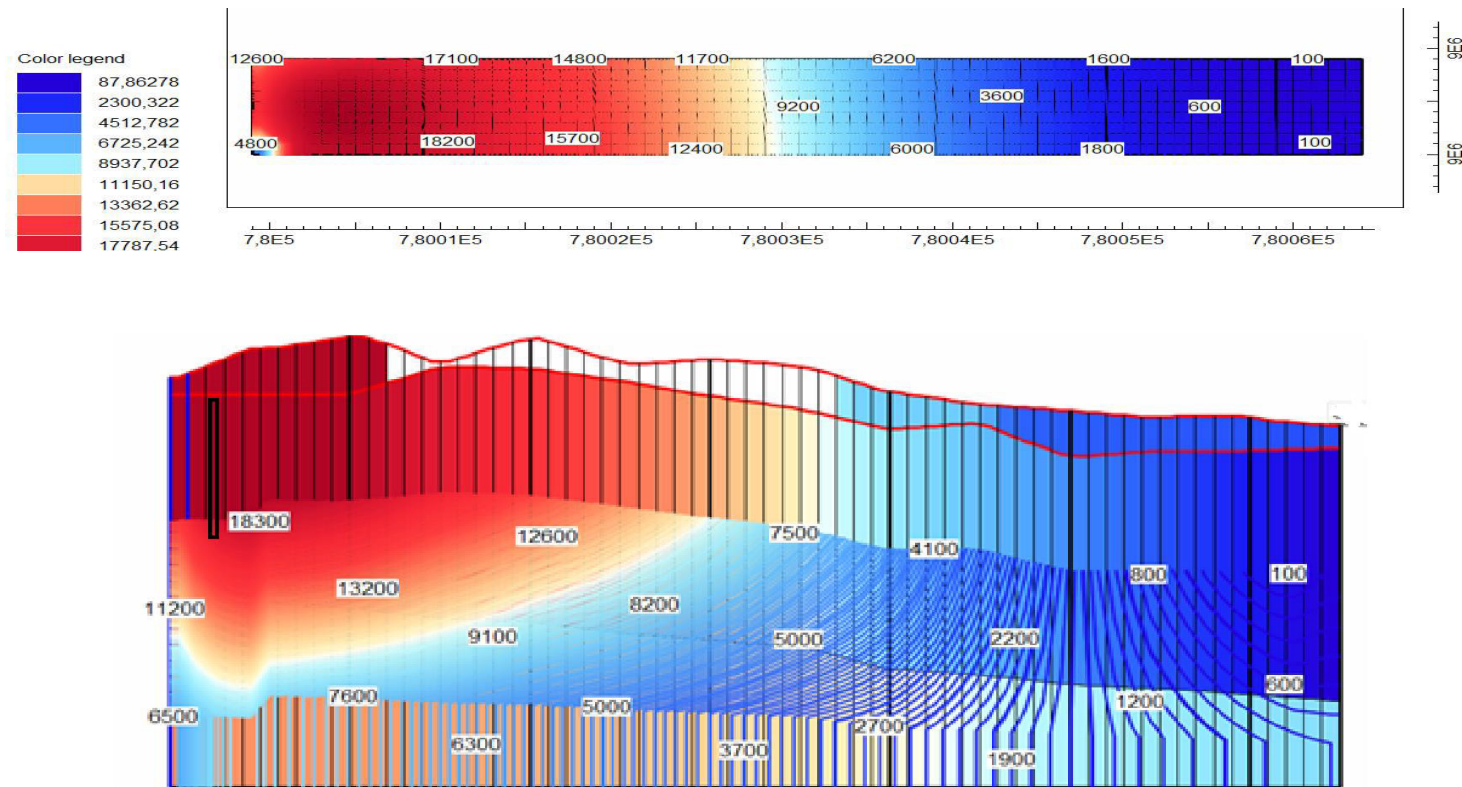


Figura 51 . Modelo de simulación de 30 días, derrame de petróleo en un prototipo de acuífero confinado, vista superior y lateral utilizando el programa ModFlow *Autor Murgueitio 2017*

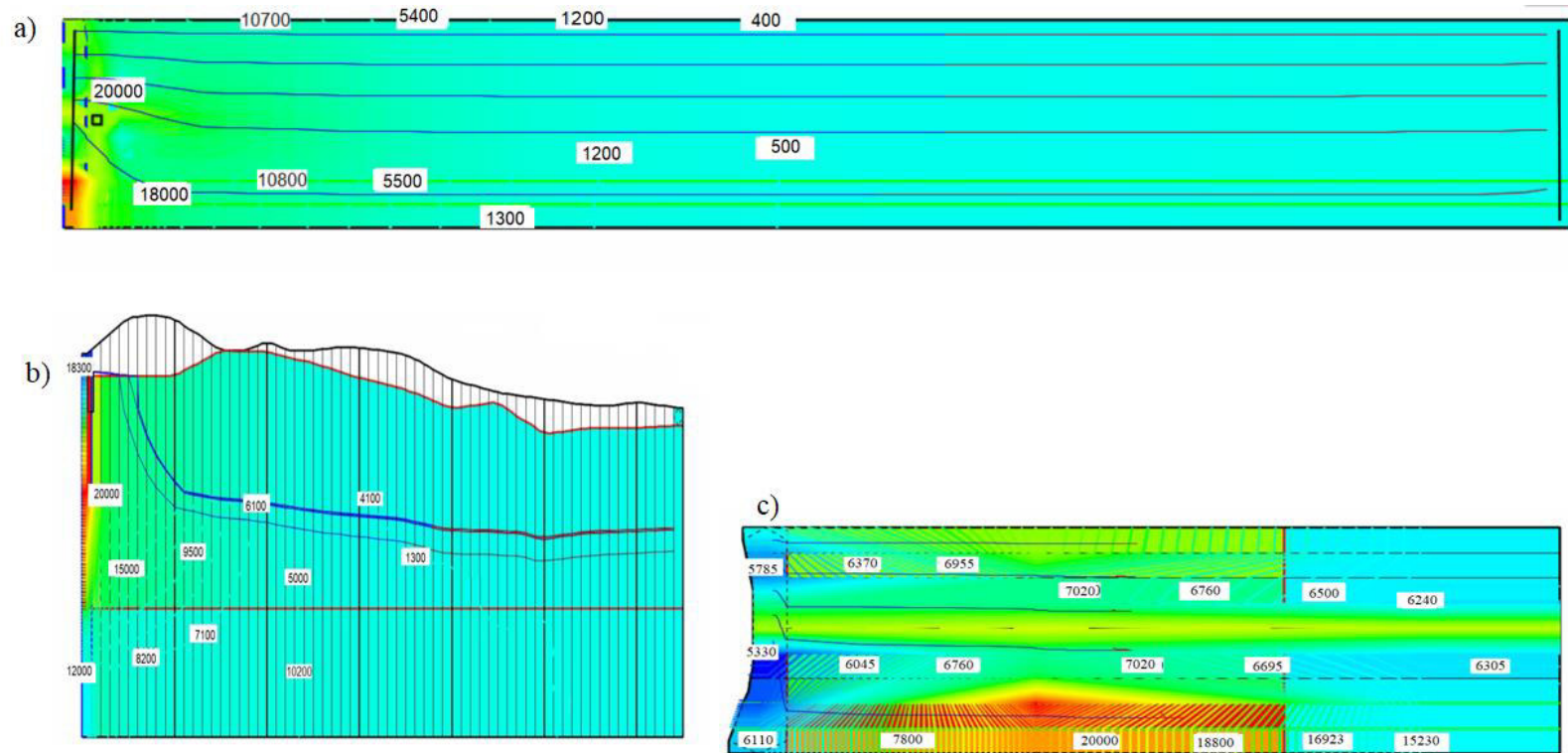


Figura 52 . Modelo de simulación de derrame de petróleo, en 30 días en un prototipo de acuífero confinado con a)líneas de flujo, b) pozo de inyección, c) vista lateral y superior y pluma de contaminación (vista desde la parte superior) utilizando el programa ModFlow-Model Muse. Autor Murgueitio 2017

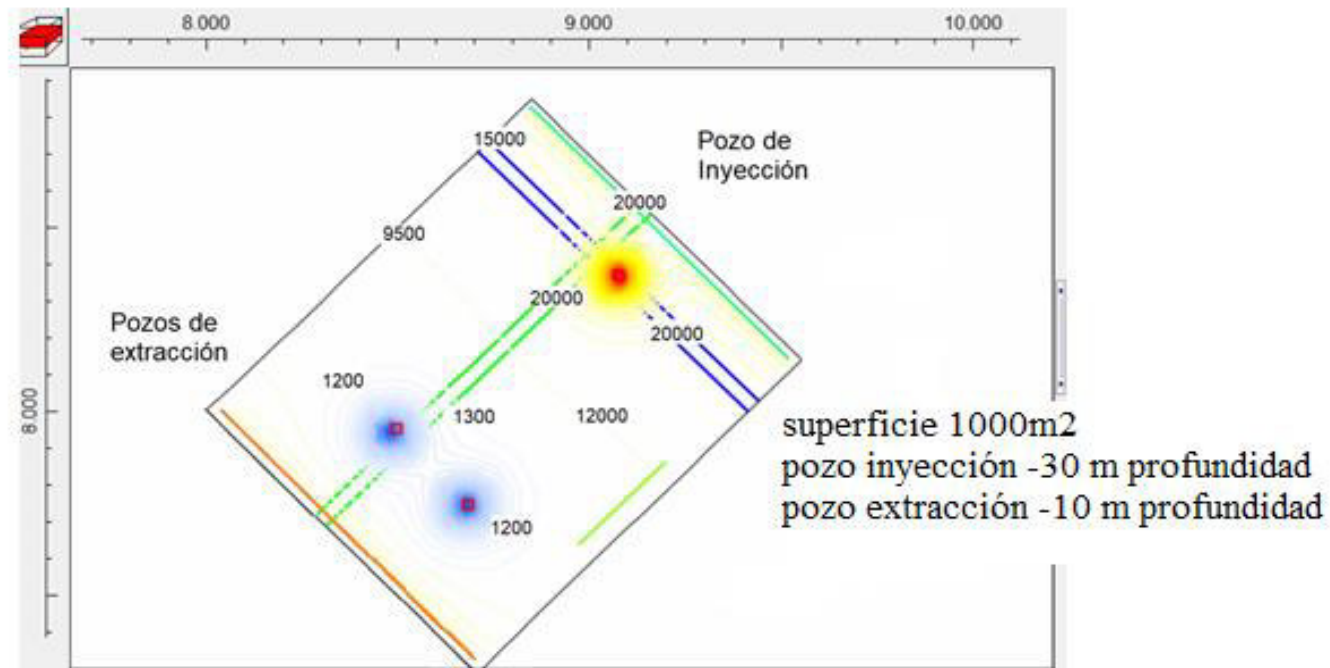


Figura 53 . Modelo de simulación de derrame de petróleo, en 5 años en un prototipo de acuífero confinado con pozo de inyección y dos pozos de extracción, vista superior en la segunda capa, utilizando el programa ModFlow Premium. Autor Murgueitio 2017

Aplicación de las nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en acuífero confinado

En el prototipo del acuífero, se diseñaron pozos de inyección de acuerdo al modelo de dispersión dado por el programa Mod Flow-Model Muse, donde se inyectaron soluciones de vZVI en la relación (1:0.5 p/v) y de acuerdo a los resultados de las pruebas realizadas en columnas en lecho fijo. Las concentraciones de petróleo expresadas como HTPs en el prototipo del acuífero han disminuido , cuando se ha adicionado la solución de nanopartículas en los diferentes pozos de inyección, que se etiquetaron como secciones (Ver Figura 53 & 54 y Tabla 36). La simulación predictiva de la pluma de contaminación fue establecido por el tiempo de un mes. Se instaló pozo distribuidos estratégicamente para disminuir y evitar la contaminación hacia otros sectores del acuífero.

*Tabla 37.*Concentraciones iniciales y finales de HTPs en las secciones en el prototipo de acuífero cuando han sido tratadas con solución de nZVI en la relación (1:0.5 p/v).

Sección	Ci mg/Kg	Cf mg/Kg
S1	24398,77	7863,24
S2	1925,92	3655,61
S3	10028,15	2529,39
S4	7314,90	965,81
S5	3499,68	547,07
S6	1373,63	434,92
S7	392,42	248,82

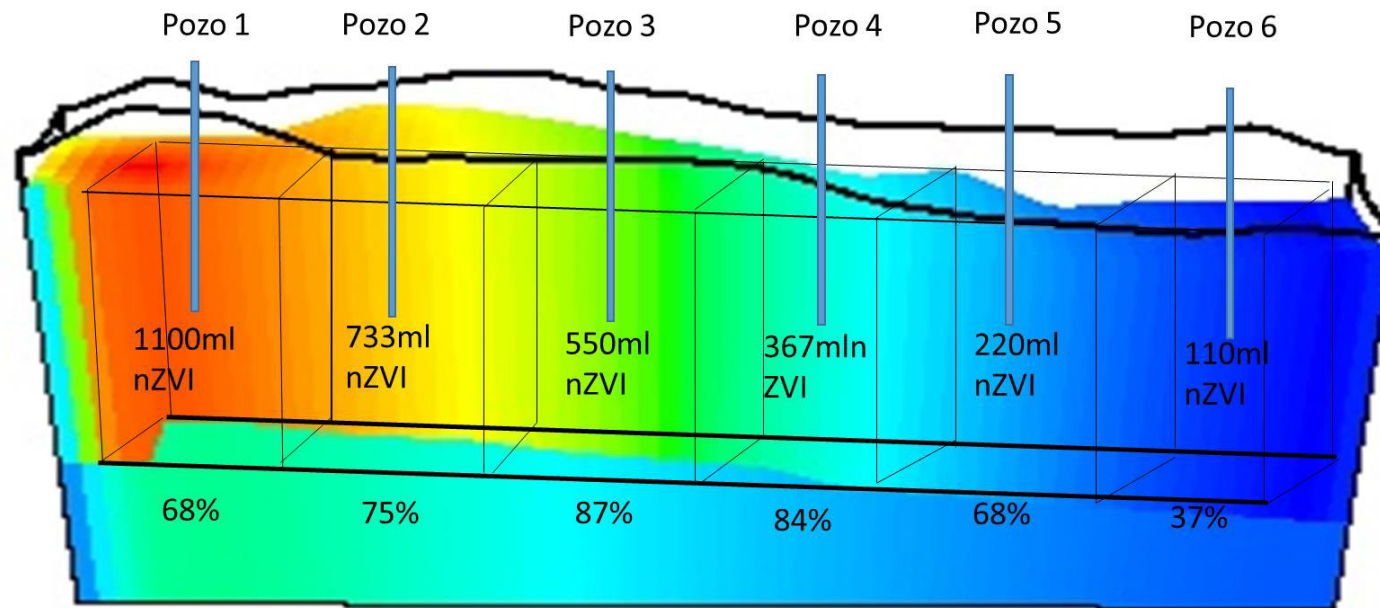


Figura 54. Modelo de contaminación de HTPs con pozos de inyección para remoción de petróleo, con nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en acuífero confinado. *Autor Murgueitio E, 2017*

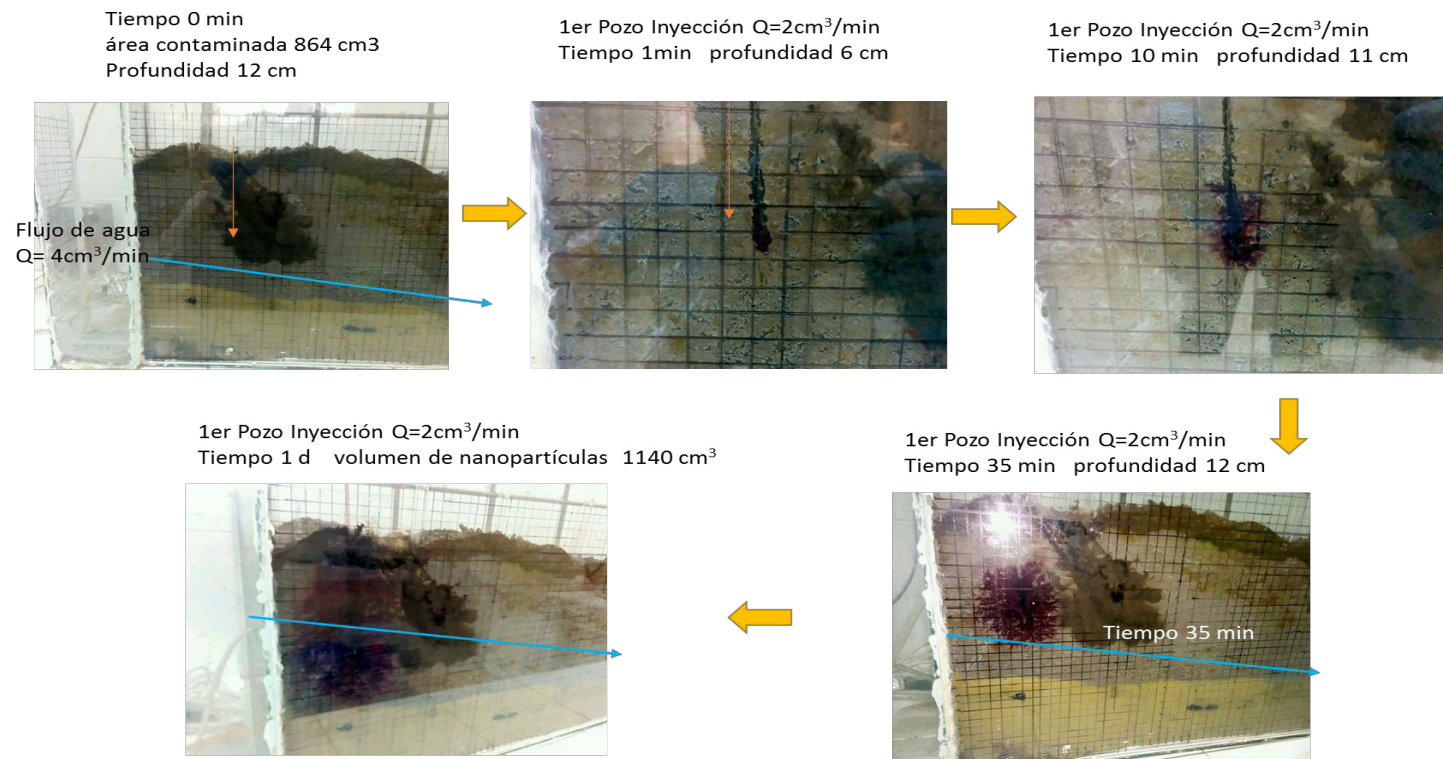


Figura 55. Aplicación de las nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en acuífero confinado. *Autor Zurita R & Murgueitio E, 2017*

Comparación: similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas para la reducción de HTPs con otros métodos de remoción.

Tabla 38. Similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas para la reducción de HTPs con otros métodos de remoción.

Técnicas de remediación	Ventajas	Desventajas
biológicas	<ul style="list-style-type: none"> - Menor costo, son menos intrusivas en el sitio contaminado, más amigables con el ambiente en términos de los productos finales y requieren de un mínimo o ningún tratamiento posterior (Ñustez Cuartas, 2012) 	<ul style="list-style-type: none"> - Requieren mayores tiempos de tratamiento - No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002)
Físico químicas	<ul style="list-style-type: none"> - Son efectivas en cuanto a costos y pueden concluirse en periodos cortos (Van Deuren, Wang, & Ledbetter, 1997) - Convierten químicamente los compuestos tóxicos o peligrosos en compuestos no peligrosos, más estables, menos móviles o inertes; cadenas mas cortas y de fácil degradación de 	<ul style="list-style-type: none"> - Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse, por lo que los costos aumentan y dependiendo la jurisdicción la necesidad de permisos (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002)

	los contaminantes (U.S.EPA, 2006)	
Térmicas	<ul style="list-style-type: none"> - Los procesos térmicos incluyen la destrucción, separación e inmovilización de contaminantes. Los tiempos de tratamiento son muy rápidos, pueden aplicarse tanto en in situ como ex situ. (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002) 	<ul style="list-style-type: none"> - Son los tratamientos más costosos debido al requerimiento de energía y equipos costosos, adicionalmente a requieren mayor mano de obra calificada. - Producen vapores que necesitan de posttratamiento; las destructivas producen residuos sólidos (cenizas) y, en ocasiones, residuos líquidos que requieren de tratamiento o disposición. (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002)
Fitorremediación	<ul style="list-style-type: none"> - Se ha demostrado que las plantas pueden metabolizar o inmovilizar hidrocarburos de petróleo por medio de numerosos procesos como la oxidación metabólica o la co-oxidación dependiendo del los niveles de concentración de los hidrocarburos. (Pulgarin, 2012) 	<ul style="list-style-type: none"> - Existen reportes de 129 especies de plantas, de 47 familias botánicas, que están siendo utilizadas para degradar hidrocarburos del petróleo, para su aplicación se debe considerar que las características edáficas el suelo a ser tratado estén acorde a las plantas del reporte. (Chan-Quijano, y otros, 2014)
Nanopartículas	Es un método alternativo al empleo de reactivos químicos, ventajoso	Aunque no existen datos concluyentes sobre toxicidad de los nanoelementos en los seres vivos una buena parte de las nanoestructuras pueden impactar en la salud de las personas y

desde un punto de vista económico. Constituyen un recurso renovable de carácter sostenible. (García, 2015)

otros organismos vivos. Su limitado número de aplicaciones genera la falta de datos acerca de sus costos y eficiencias.

Posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas variando la concentración de extracto vegetal empleado sin necesidad de usar agentes surfactante (García, 2015)

CAPÍTULO 5 : ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

5 Determinación del Contenido Total de Polifenoles (CTP) de extractos de Capulí por el método de Folin-Ciocalteu.

a. Protocolo 1

El tratamiento estadístico sobre la determinación del Contenido Total de Polifenos se utilizó un análisis de varianza de un solo factor .

Se plantearon dos hipótesis :

Ho: El promedio de la concentración de polifenoles de los seis grupos es igual, con 95% de confiabilidad

Hi: En al menos un grupo el promedio de concentración de polifenoles es diferente, con 95% de probabilidad.

Debido a que el p-valor es menor a 0.05 (95%), se rechaza la Ho y aceptamos la Hi.

Con el propósito de identificar el grupo que es diferente, se realiza una prueba de Tukey, con un $\alpha = 0.05$. De los seis tratamientos se comprueba que el No. 6 es significativamente diferente de los restantes ($p < 0.05$), ya que la mayor concentración de polifenoles se obtiene de la extracción de la pulpa-piel de *P. serotina* y con un tiempo de 48 h (Ver Tabla 38 & 39).

Tabla 39. Análisis de varianza de un factor, concentración de polifenoles de *P. serotina* , con etanol 99,6% y diferentes tiempos, temperatura ambiente

<u>F.V.</u>	<u>SC</u>	<u>gl</u>	<u>CM</u>	<u>F</u>	<u>p-valor</u>
Modelo.	78991.64	5	15798.33	47.4	<0.0001
Columna 2	78991.64	5	15798.33	47.4	<0.0001
Columna 3	0	0	0	sd	sd
Error	5999.45	18	333.3		

SC suma de cuadrados
 Gl grados de libertad
 CM cuadrados medios

Error: 333.3029 gl: 18

Tabla 40. Test: Tukey Alfa=0.05 , concentración de polifenoles de capulí , con etanol 99,6% y diferentes tiempos, temperatura ambiente

<u>Columna 2</u>	<u>Medias</u>	<u>n</u>	<u>E.E.</u>				
6	174.6	4	9.13	A			
2	94.78	4	9.13		B		
5	75.6	4	9.13		B	C	
1	48.53	4	9.13			C	D
4	14.08	4	9.13				D E
<u>3</u>	<u>2.25</u>	<u>4</u>	<u>9.13</u>				<u>E</u>

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

1 extracto de la piel de *P. serotina* seca luego de 2 horas de extracción,

2 extracto de la piel de *P. serotina* seca luego de 2 días de extracción,

3 extracto de la pulpa de *P. serotina* luego de 2 horas de extracción,

4 extracto de la pulpa de *P. serotina* luego de 2 días de extracción,

5 extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 horas de extracción,

6 extracto de la pulpa-piel de *P. serotina* luego de 2 días de extracción.

Blancos de cada tratamiento

b. Protocolo 2

Con los datos de la Tabla 40, sobre la concentración de polifenoles encontradas en el extracto de mortiño (*V. floribundum*) con sonicación, a temperatura ambiente 25°C y empleando pulpa-piel, se realizó un análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo y nivel de confianza de 95%. El objetivo de este análisis estadístico es determinar si las medias de dos o mas muestras han sido extraídas de poblaciones con la misma media, y averiguar lo que es significativo de estas variables.

Ho: El promedio de la concentración de polifenoles es igual, con 95% de confiabilidad

Hi: En al menos un grupo el promedio de concentración de polifenoles es diferente, con 95% de probabilidad.

Con respecto al p-valor del tiempo, se verifica que éste es mayor a 0.05 por tanto se acepta la H_0 , es decir no existe diferencia significativa respecto a que el tiempo influya el la concentración de polifenoles (Ver Tabla 40).

En cambio el p-valor de Etoh% es menor que 0.05, por tanto se rechaza la H_0 , es decir existe diferencia significativa respecto a que el Etoh% influya el la concentración de polifenoles (Ver tabla 41).

Tabla 41. Análisis de varianza de dos factores con una muestra por grupo, concentración de polifenoles (*V.floribundum*) con sonicación, a temperatura ambiente 25°C, pulpa –piel

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
Columna1	20	0.67	0.48	16.44	

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)					
V	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	151354.31	7	21622.04	3.47	0.0284
Etoh%	146749.58	4	36687.4	5.89	0.0073
Tiempo(min)	4604.72	3	1534.91	0.25	0.8623
Error	74722.57	12	6226.88		
Total	226076.87	19			

V variaciones

SC suma de cuadrados

gl grados de libertad

CM promedio de cuadrados

Además, se realiza un test de Tukey con $\alpha = 0.05$ para el Etoh %. Se observa que las medias con letra común no son significativamente diferentes ($p > 0.05$), es decir que la concentración de Etoh no afecta significativamente la concentración de polifenoles,

pero cuando se utiliza agua destilada, el tiempo no es significativo para la determinación concentración de polifenoles (Ver Tabla 41).

Tabla 42. Test: Tukey Alfa=0.05, concentración de polifenoles en *V.floribundum* con sonicación, a temperatura ambiente 25°C, pulpa –piel

DMS=177.85301					
Error: 6226.8805 gl: 12					
Etoh%	Medias	n	E.E.		
30	578.33	4	39.46	A	
50	567.58	4	39.46	A	
99.6	483.03	4	39.46	A	B
10	411.98	4	39.46	A	B
0	358.7	4	39.46		B

Test: Tukey Alfa=0.05					
DMS=148.17024					
Error: 6226.8805 gl: 12					
Tiempo(min)	Medias	n	E.E.		
11	494.74	5	35.29	A	
8	487.6	5	35.29	A	
12	482.62	5	35.29	A	
10	454.72	5	35.29	A	

c. Protocolo 3

Con la información de la Tabla 10 sobre la concentración de polifenoles en el mortiño (*V.floribundum*) con diferentes temperaturas, pulpa-piel, etoh 96%, se realizó un análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo, con un nivel de confianza de 95%.

Se plantearon dos hipótesis :

Ho: El promedio de la concentración de polifenoles es igual, con 95% de confiabilidad

Hi: En al menos un grupo el promedio de concentración de polifenoles es diferente, con 95% de probabilidad.

De acuerdo al p-valor: $0.2406 > 0.05$ se acepta la H_0 , tanto para la variable tiempo como para la temperatura (Ver Tabla 42) y se confirma con el test de Tukey (Ver Tabla 43)

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)

Tabla 43. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo, concentración de polifenoles (*V.floribundum*) con diferentes temperaturas, pulpa-piel, etoh 96%

<u>Origen de las variaciones.</u>	<u>Suma Cuadrados</u>	<u>Grados de libertad</u>	<u>Promedio de los Cuadrados</u>	<u>F</u>	<u>p-valor</u>
Modelo.	6843.21	4	1710.8	2.13	0.2406
Temp.°C	3076.29	2	1538.14	1.92	0.2606
Tiempo (min)	3766.93	2	1883.46	2.35	0.2115
Error	3208.15	4	802.04		
<u>Total</u>	<u>10051.36</u>	<u>8</u>			

Error: 802.0367 gl: 4

Tabla 44. Test Tukey Alfa=0.05 DMS=82.41150 , concentración de polifenoles (*V.floribundum*) con diferentes temperaturas, pulpa-piel, etoh 96%

<u>Temp.°C</u>	<u>Medias</u>	<u>n</u>	<u>E.E.</u>	
2	309.83	3	16.35	A
1	290.1	3	16.35	A
<u>3</u>	<u>264.67</u>	<u>3</u>	<u>16.35</u>	<u>A</u>

Medias con letra común no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

Test: Tukey Alfa=0.05 DMS=82.41150

Error: 802.0367 gl: 4

<u>Tiempo</u> <u>(min)</u>	<u>Medias</u>	<u>n</u>	<u>E.E.</u>	
3	306.77	3	16.35	A
1	298.13	3	16.35	A
<u>2</u>	<u>259.7</u>	<u>3</u>	<u>16.35</u>	<u>A</u>

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0.05$)

Caracterización de nanopartículas

Microscopia de transmisión de electrones

Se realizó una tabla de frecuencias de diámetro de nanopartículas de FeCl_3 0.001 M con extracto de *P. serotina*, con relación 10:1 (v/v). Se observa que la mayor frecuencia se halla en el rango de 5,08 - 6,16 nm (diámetro) (Ver Tabla 44) con un porcentaje de 35%.

Tabla 45. Tabla de frecuencias, diámetro de nanopartículas preparadas con FeCl_3 0.001 M y extracto de *P. serotina*, con relación 10:1 (v/v)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Diámetro	1	[5.08	6.16]	5.62	15	0.35
Diámetro	2	(6.16	7.24]	6.7	8	0.19
Diámetro	3	(7.24	8.33]	7.79	8	0.19
Diámetro	4	(8.33	9.41]	8.87	7	0.16
<u>Diámetro</u>	<u>5</u>	(9.41	10.49]	9.95	5	<u>0.12</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Para las nanopartículas de vZVI (0.1 M FeCl_3 ; *P. serotina* ; relación 10:1) el rango de diámetro con mayor frecuencia se encuentra entre 5,98 nm – 10,82 nm, con un porcentaje de 47% (Ver Tabla 45)

Tabla 46. Tabla de frecuencias de diámetro de nZVI (0.1 M FeCl₃; *P. serotina* ;
relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Diámetro	1	[5.98	10.82]	8.4	23	0.47
Diámetro	2	(10.82	15.66]	13.24	12	0.24
Diámetro	3	(15.66	20.51]	18.09	7	0.14
Diámetro	4	(20.51	25.35]	22.93	5	0.1
<u>Diámetro</u>	<u>5</u>	<u>(25.35</u>	<u>30.19]</u>	<u>27.77</u>	<u>2</u>	<u>0.04</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Para nanopartículas de FeCl₃ 0.5 M con extracto de *P. serotina*, con relación 10:1 (v/v), la mayor frecuencia se encuentra en el diámetro entre 5,57 nm y 12,28nm con un 39% (Ver Tabla 46).

Tabla 47. Tabla de frecuencias de diámetros de pZVI (FeCl₃ 0.5 M)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Diámetro	1	[5.57	12.28]	8.92	24	0.39
Diámetro	2	(12.28	18.98]	15.63	13	0.21
Diámetro	3	(18.98	25.69]	22.34	11	0.18
Diámetro	4	(25.69	32.39]	29.04	6	0.1
<u>Diámetro</u>	<u>5</u>	<u>(32.39</u>	<u>39.10]</u>	<u>35.75</u>	<u>7</u>	<u>0.11</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Se realizó una tabla de frecuencia del diámetro de nZVI (0.001 M; 0.1M ; 0.5 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1) para comparar el efecto de varias concentraciones del

precursor de hierro (FeCl_3). La mayor frecuencia se encuentra en el rango 5,08 - 9,94nm con el 44% y un 23% para el intervalo 9,94nm-14,80nm (Ver tabla 47).

Tabla 48. Tabla de frecuencia de diámetros de nZVI obtenidas con diferentes concentraciones de FeCl_3 (0.001, 0.1, 0.5 M FeCl_3 y *P. serotina* ; relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Diámetro nm	1	[5.08	9.94]	7.51	68	0.44
Diámetro nm	2	(9.94	14.80]	12.37	35	0.23
Diámetro nm	3	(14.80	19.66]	17.23	19	0.12
Diámetro nm	4	(19.66	24.52]	22.09	14	0.09
Diámetro nm	5	(24.52	29.38]	26.95	8	0.05
Diámetro nm	6	(29.38	34.24]	31.81	5	0.03
<u>Diámetro nm</u>	<u>7</u>	<u>(34.24</u>	<u>39.10]</u>	<u>36.67</u>	<u>4</u>	<u>0.03</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

También se elaboró una tabla de frecuencias para el diámetro de nZVI (0.1 M FeCl_3 ; *V.floribundum*; relación 10:1) y se comprobó que en el rango 5,11nm-10,84nm se tiene la mayor frecuencia que corresponde al 67% (Ver Tabla 48)

Tabla 49. Tabla de frecuencias de diámetros de nZVI (0.1 M FeCl_3 ; *V.floribundum*; relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Columna1	1	(5.11	10.84]	7.98	35	0.67
Columna1	2	(10.84	16.57]	13.71	1	0.02
Columna1	3	(16.57	22.30]	19.44	8	0.15

Columna1	4	(22.30	28.03]	25.17	6	0.12
<u>Columna1</u>	<u>5</u>	(<u>28.03</u>	<u>33.76]</u>	<u>30.9</u>	<u>2</u>	<u>0.04</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

En cambio para las vZVI preparadas con 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum*; relación 10:1

la mayor frecuencia está entre 7,98nm y 10,24nm con un 52% (Ver tabla 49).

Tabla 50. Tabla de frecuencias de diámetros de vZVI (0.001 M FeCl₃;

V.floribundum; relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Columna1	1	[7.98	10.24]	9.11	11	0.52
Columna1	2	(10.24	12.49]	11.36	1	0.05
Columna1	3	(12.49	14.75]	13.62	3	0.14
<u>Columna1</u>	<u>4</u>	(<u>14.75</u>	<u>17.00]</u>	<u>15.87</u>	<u>6</u>	<u>0.29</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Se realizó una comparación , del diámetro de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃;

V.floribundum ; relación 10:1) y diámetro se encuentra entre 5.11nm-9.89nm con un

60% (Ver Tabla 50)

Tabla 51. Tabla de frecuencias, del diámetro de nZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃;

V.floribundum ; relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Columna1	1	[5.11	9.89]	7.5	44	0.6
Columna1	2	(9.89	14.66]	12.27	6	0.08

Columna1	3	(14.66	19.44]	17.05	9	0.12
Columna1	4	(19.44	24.21]	21.82	9	0.12
Columna1	5	(24.21	28.99]	26.6	3	0.04
<u>Columna1</u>	<u>6</u>	<u>(28.99</u>	<u>33.76]</u>	<u>31.37</u>	<u>2</u>	<u>0.03</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Se realizó una comparación comparación diámetros de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y nZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1) donde el 50% corresponde a 5.08nm-9.94nm (Ver Tabla 51).

Tabla 52.Tabla de frecuencias de comparación diámetros de nZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y nZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Diámetro nm	1	[5.08	9.94]	7.51	112	0.5
Diámetro nm	2	(9.94	14.80]	12.37	41	0.18
Diámetro nm	3	(14.80	19.66]	17.23	28	0.12
Diámetro nm	4	(19.66	24.52]	22.09	23	0.1
Diámetro nm	5	(24.52	29.38]	26.95	11	0.05
Diámetro nm	6	(29.38	34.24]	31.81	7	0.03
<u>Diámetro nm</u>	<u>7</u>	<u>(34.24</u>	<u>39.10]</u>	<u>36.67</u>	<u>4</u>	<u>0.02</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Adicionalmente se puede apreciar un porcentaje de presencia de vZV en relación a la concentración de FeCl₃ de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y vZVI (0.001; 0.1; 0.5 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1), corresponde al 56% a la concentración de 0.001M con un diámetro de 5.08nm-9.94nm (Ver Tabla 52).

Tabla 53. Porcentaje de presencia de nZV en relación a la concentración de FeCl₃ de vZVI (0.1 y 0.001 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y vZVI (0.001; 0.1 ; 0.5 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1)

FeCl ₃ M	Intervalo nm	Porcentaje de presencia nZVI
	(5.08-9.94)	
0.001	38	56%
0.1	18	26%
0.5	12	18%
	(9.94-14.8)	
0.001	5	14%
0.1	12	34%
0.5	18	51%
	(14.8-19.66)	
0.001	0	
0.1	8	42%
0.5	11	58%
	19.66-24.52	
0.001	0	
0.1	6	43%
0.5	8	57%
	24.52-29.38	
0.001	0	
0.1	2	25%
0.5	6	75%
	29.38-34.24	
0.001	0	
0.1	1	20%
0.5	4	80%
	<u>34.24-39.1</u>	
0.001	0	-
0.1	0	
0.5	4	100%

Con respecto a la redondez de vZVI (0.1 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y pZVI (0.1 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1), el 51% corresponde a 0.8-1.00 (Ver tabla 53).

Tabla 54. Tabla de frecuencias de redondez de vZVI (0.1 M FeCl₃; *V.floribundum* ; relación 10:1) y pZVI (0.1 M FeCl₃; *P. serotina* ; relación 10:1)

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
nZVI_ <i>Pserotina</i>	1	[0.54	0.65]	0.6	8	0.16
nZVI_ <i>Pserotina</i>	2	(0.65	0.77]	0.71	4	0.08
nZVI_ <i>Pserotina</i>	3	(0.77	0.88]	0.83	8	0.16
nZVI_ <i>Pserotina</i>	4	(0.88	1.00]	0.94	25	0.51
<u>nZVI_<i>Pserotina</i></u>	<u>5</u>	<u>(1.00</u>	<u>1.11]</u>	<u>1.05</u>	<u>4</u>	<u>0.08</u>

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se observa en la Tabla 54 que el 67% corresponde a una concentración de Fe(0) entre 8%-13.50%, para una relación extracto frutal:FeCl₃ de 1:1 y el mismo porcentaje corresponde a una relación de extracto frutal con FeCl₃ de 2:1 (Ver Tabla 54).

Tabla 55. Tabla de Frecuencias de Fe(0), relación de molaridad de FeCl₃ con extracto frutal de mortiño.

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Frutal:FeCl ₃ (1:1)	1	[8.00	13.50]	15.75	2	0.67
<u>Frutal:FeCl₃(1:1)</u>	<u>2</u>	<u>(23.50</u>	<u>39.00]</u>	<u>31.25</u>	<u>1</u>	<u>0.33</u>

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Frutal:FeCl ₃ (2:1)	1	[9.00	17.50]	13.25	2	0.67
<u>Frutal:FeCl₃(2:1)</u>	<u>2</u>	<u>(17.50</u>	<u>26.00]</u>	<u>21.75</u>	<u>1</u>	<u>0.33</u>

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
-----------------	--------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Frutal:FeCl ₃ (3:1)	1	[7.90	15.95]	11.93	3	0.6
Frutal:FeCl ₃ (3:1)	2	(15.95	24.00]	19.98	2	0.4

LI límite inferior

LS límite superior

MC medios cuadrados

FA frecuencia Absoluta

FR frecuencia Relativa

Aplicación de las nanopartículas al suelo contaminado con HTPs en columnas

de lecho fijo

Se preparó un análisis de varianza del porcentaje de remoción de HTPs en columna (ver Tabla 55), con un nivel de confianza de 95%, i) arena de río con vZVI (1:1 p/v), (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v)

Se plantearon dos hipótesis :

Ho: El promedio de la concentración de HTPs es igual , con 95% de confiabilidad

Hi: En al menos un grupo el promedio de concentración de HTPs es diferente, con 95% de probabilidad.

De acuerdo al p-valor 0.0001 es menor a 0.05, de manera que se rechaza la Ho (Ver Tabla 56) y se realiza luego un test Tukey para determinar, cuales medias no son significativamente diferentes con un (p > 0.05) que son 4 y 1 ; 2 y 3 (Ver Tabla 55&56).

Tabla 56. Análisis de varianza del porcentaje de remoción de HTPs en columna. i) arena de río con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI (1:1 p/v) , (1:1.5 p/v)

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
%Remoción	36	0.56	0.52	13.52

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	3330.77	3	1110.26	13.58	<0.0001

Arena	3330.77	3	1110.26	13.58	<0.0001
Error	2617.14	32	81.79		
Total	5947.91	35			

Tabla 57. Test de Tukey del porcentaje de remoción de HTPs en columna, arena de río con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v) y ii) arena de construcción con vZVI (1:1 p/v) , (1: 1.5 p/v)

Test:Tukey Alfa=0.05 DMS=11.55045					
Error: 81.7855 gl: 32					
Arena	Medias	n	E.E.		
4	78.01	9	3.01	A	
1	73.99	9	3.01	A	
2	61.52	9	3.01		B
3	53.96	9	3.01		B

1 Arena de construcción con vZVI (1:1 p/v) %
2 Arena río.con vZVI (1:1 p/v)%
3 Arena de construcción con vZVI (1:1.5 p/v) %
4 Arena río con vZVI (1:1.5 p/v) %

Se realizó el análisis de varianza de un solo factor para los tratamientos de i) arena de río con vZVI relaciones: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) recirculando, (1:1 p/v), (1:1.5 p/v) y (1:2 p/v), con 95% de probabilidad, se transformó las concentraciones a porcentajes de remoción (Ver Tabla 57). De acuerdo a los resultados estadísticos, se recomienda utilizar la relación de vZVI (1:0.5 p/v) recirculando, ya que de esta manera se puede optimizar el volumen de nanopartículas, debido a que el porcentaje de remoción entre los grupos 2,3 y 5 no son significativamente diferentes con una $p > 0.05$ (Ver Tabla 58). El mayor porcentaje de remoción cuando se utiliza los 50 ml recirculando fue de 74.44%.

Tabla 58. Análisis de varianza del porcentaje de remoción de arena de río con vZVI relaciones: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) recirculando, (1:1p/v), (1:1.5 p/v) y (1:2 p/v)

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
Columna1	45	0.72	0.7	19.41

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo I)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	13173.23	4	3293.31	26.24	<0.0001
Columna2	13173.23	4	3293.31	26.24	<0.0001
Error	5019.7	40	125.49		
Total	18192.93	44			

SC suma de cuadrados
CM medios cuadrados

Tabla 59. Test: Tukey Alfa=0.05 del porcentaje de remoción de arena de río con vZVI relaciones: (1:0.5 p/v) ; (1:0.5 p/v) recirculando, (1:1 p/v), (1:1.5 p/v) y (1: 2 p/v)

Error: 125.4924					
gl: 40					
Columna2	Medias	n	E.E.		
4	78.01	9	3.73	A	
2	63.3	9	3.73	A	B
3	61.52	9	3.73		B
5	59.63	9	3.73		B
1	26.05	9	3.73		C

1 Arena de río con vZVI (1:0.5 p/v)%
2 Arena de río con vZVI (1:0.5 p/v) Recirculando%
3 Arena de río con vZVI (1:1 p/v) %
4 Arena de río con vZVI (1:1.5 p/v) %
5 Arena de río con vZVI (1:2 p/v)%

Se realizó una tabla de frecuencias de porcentaje de remoción de HTPs en columna, arena de río con solución de vZVI en la relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones y se determinó los mas representativos porcentajes de remoción. En el nivel 1: 78,96% , nivel 2: 81.84% , nivel 3: 9.81% (Ver Tabla 59).

Tabla 60. Tabla de frecuencias de porcentaje de remoción de HTPs en columna, arena de río con solución de vZVI en la relación (1:0.5 p/v), a diferentes concentraciones

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Nivel 1	1	[42.76	57.24]	50	2	0.22
Nivel 1	2	(57.24	71.72]	64.48	2	0.22
<u>Nivel 1</u>	<u>3</u>	<u>(71.72</u>	<u>86.20]</u>	<u>78.96</u>	<u>5</u>	<u>0.56</u>

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Nivel 2	1	[73.91	79.19]	76.55	2	0.22
Nivel 2	2	(79.19	84.48]	81.84	5	0.56
<u>Nivel 2</u>	<u>3</u>	<u>(84.48</u>	<u>89.76]</u>	<u>87.12</u>	<u>2</u>	<u>0.22</u>

<u>Variable</u>	<u>Clase</u>	<u>LI</u>	<u>LS</u>	<u>MC</u>	<u>FA</u>	<u>FR</u>
Nivel 3	1	[3.94	15.69]	9.81	4	0.44
Nivel 3	2	(15.69	27.43]	21.56	2	0.22
<u>Nivel 3</u>	<u>3</u>	<u>(27.43</u>	<u>39.18]</u>	<u>33.31</u>	<u>3</u>	<u>0.33</u>

5.2 CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

-
- Se ha resuelto el problema general donde si se ha reducido en porcentajes importantes los HTPs, de acuerdo a cada prueba, que contaminan los suelos y aguas de la provincia de Francisco de Orellana –Ecuador
- De acuerdo a los problemas específicos se detallan a continuación:

1.¿En que medida la aplicación de las nanopartículas Fe(0) es efectiva para la remediación de los suelos y aguas contaminadas con HTPs?

- Se ha logrado realizar la medición de la aplicación de las nanopartículas Fe(0) y ha sido efectiva para la remediación de los suelos y aguas contaminadas con HTPs, por lo que se explica a continuación:
- Los porcentajes calculados de remoción de HTPs en aguas contaminadas son de 85.94% (CHTPs, $i = 9.32 \text{ mg / L}$ y CHTPs, $f = 1.31 \text{ mg / L}$) y de 88.34% (CHTPs, $i = 94.20 \text{ mg / L}$ y CHTPs, $f = 26,80 \text{ mg / L}$).
- Los porcentajes calculados de remoción de HTPs en suelos contaminados son de 81.90% luego de 32 h de tratamiento CHTPs, $i = 5000 \text{ mg / kg}$; CHTPs, $f = 931.8 \text{ mg / kg}$ y de 24,6% para concentraciones de CHTPs, $i = 1284 \text{ mg / kg}$; CHTPs, $f = 757 \text{ mg / kg}$
- En la aplicación de las nanopartículas a suelos contaminados con HTPs empacados en columnas de lecho fijo el porcentaje de remoción fue 75.86%.

con concentraciones de CHTPs, $i= 8621.8\text{mg/Kg}$ y después del tratamiento CHTPs, $f= 2081.33\text{ ppm}$.

- Con las columnas en lecho fijo se logró mayor degradación de los hidrocarburos de petróleo: 86.20% para CHTPs, $i = 10000\text{ mg/kg}$, 89.76% para CHTPs, $i = 5000\text{ mg/kg}$ y 39.18 % para CHTPs, $i = 1000\text{ mg/kg}$. Se nota que la remoción es mas eficiente cuando el suelo tiene mayores concentraciones de HTPs

•

2.¿Mediante la investigación de la cinética se podría explicar el proceso de remoción de HTPs utilizando nanopartículas de Fe (0)?

- Se determinó que con la utilización de vZVI(0.1MFe) en relación (volumen Nps con peso de suelo contaminado) 1:1 (v/p), la cinética de remoción de HTPs, se completó en 40h, con una remoción de 36.61% de CHTPs $i=304.26\text{ mg/kg}$; CHTPs $f=192.87$ y con un porcentaje de remoción de 81.76% para CHTPs $i=5100\text{ mg/kg}$; CHTPs $f=925\text{ mg/kg}$.

- El orden de reacción es cero para la concentración mas baja y para la concentración mayor es de primer orden.

•

- Los mecanismos de remoción de HTPs se cree que están asociados con la interfase suelo-agua-hierro, iniciados con la reacción Fenton.

•

3.¿En que medida el modelo a escala de un acuífero para pruebas con aguas subterráneas, podría evaluar la remoción de los HTPs?

- Con los ensayos de remoción de petróleo utilizando el prototipo de acuífero confinado, se obtuvo una máxima remoción de 87%.
- Finalmente, se observó una nítida pluma de contaminación en el acuífero al modelarse el destino y el transporte del HTPs utilizando el programa Visual ModFlow Pro-Model Muse.

Además, con este mismo programa se pudo observar la extinción de la pluma después de la liberación de las nanopartículas a través de los pozos de inyección. En este contexto, los resultados sugieren que las nanopartículas vZVI podrían ser una tecnología prometedora para limpiar los suelos y aguas contaminados con HTPs.

-
-

4.¿Cuál sería la similitud y diferencia de la aplicación de nanopartículas en la degradación de HTPs con otros métodos de remoción?

La nanotecnología es un método alternativo ,simple de sintetizar, económico. (García, 2015),posee control del tamaño de las nanopartículas variando la concentración de extracto vegetal empleado sin necesidad de usar agentes surfactante (García, 2015),

en cambio las técnicas de remediación biológicas requieren mayores tiempos de tratamiento no pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002), los tratamientos físico

químicos tienen residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse, por lo que los costos aumentan y dependiendo la jurisdicción la necesidad de permisos (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002), en la fitorremediación se debe considerar que las características edáficas el suelo a ser tratado estén acorde a las plantas del reporte. (Chan-Quijano, y otros, 2014), las técnicas térmicas son costosas y producen vapores que necesitan de postratamiento; las destructivas producen residuos sólidos (cenizas) (Volke Sepúlveda & Velasco Trejo, 2002)

5. Con respecto a los extractos de capulí (*Prunus serotina*) y mortiño se seleccionaron para la síntesis de nanopartículas de hierro, en base a su capacidad antioxidante, para que actúen como agentes reductores y estabilizantes.

- Para el capulí s EEGfrescaAG según según La concentración de polifenoles en la pulpa-piel del mortiño (*V. floribundum*) con etanol 99,6%, maceración de 48h y sonicación fue de 3186.14mg Ac/L
- La manipulación de las variables en el proceso de extracción de polifenoles por sonicación mejora la cantidad, además disminuye el tiempo de extracción. Por otra parte, la extracción de los componentes activos de un material celular es muy compleja y la reacción depende además de la naturaleza del solvente que se utilizó (etanol). Según esto, la síntesis de nanopartículas de hierro cero y óxidos de hierro es fuertemente influenciada por capacidad antioxidante y la concentración de polifenoles de los extractos frutales de capulí y mortiño6..

De acuerdo a la caracterización de la distribución de tamaño de las nanopartículas con el DDL se concluye que éste es independiente de la concentración de la sal precursora y del extracto frutal con el cual se sintetizan. Además, los estudios de caracterización con MET indican que el 44% de una muestra de nanopartículas sintetizadas con *P.serotina* corresponde a un diámetro que oscila entre 5.08nm – 9.96nm mientras que 50% de las nanopartículas preparadas con *V.floribundum* tienen un diámetro entre 5.08-9.94 nm, independientemente de la concentración de la sal precursora en los dos casos. De manera que la concentración de la sal precursora no afecta significativamente al tamaño de la nanopartículas, sin embargo, el aumento de la concentración de la sal si tiene relación directa con la población de las nanopartículas sintetizadas.

Los espectros de UV-VIS de las nZVI muestran las longitudes de onda corresponden a la zona de luz ultravioleta de onda corta que corresponden a ~205 nm para pZVI y de ~300 nm para vZVI. La coloración negra de las nanopartículas es debida a la formación de partículas de Fe(0) y de magnetita y de acuerdo a los resultados no existe relación entre el color y el tamaño de las nanopartículas.

Para el espectro infrarrojo de pZVI (0.1 M FeCl₃) y extracto frutal *P. serotina* se puede evidenciar diferencias en la zona de huella digital donde las señales del extracto frutal, desaparecen ya formadas las nanopartículas. En lo que comprende al extracto de baya de mortiño en la formación de nanopartículas, los picos están relacionados con las vibraciones de los grupos -OH de los polifenoles del extracto de mortiño. Por lo tanto, estos grupos pueden haber participado en la síntesis de nanopartículas. Por lo tanto, el análisis FTIR confirma la presencia de compuestos fenólicos y antocianinas en el extracto de capulí y mortiño y además actúa como agentes reductores para la funcionalización de nZVI.

La estructura mineral del material nanoestructurado es de un cubo centrado en la cara y de acuerdo a los planos cristalinos corresponde a la estructura del hierro alfa con una concentración de 24% de hierro metálico además de acuerdo a los resultados también existe la presencia de magnetita.

En el estudio de remoción de HTPs con nanopartículas de Fe(0), se evidencia que existe una disminución de las altitudes de los picos que caracterizan a los compuestos del petróleo livianos (10C-40C). Los mecanismos de transferencia de masa podrían explicar la remoción del petróleo con las partículas de vZVI, ya que la reacción tiene lugar en la interfase suelo-agua-hierro. El hierro actúa como agente inmovilizador de HTPs y como donador de electrones para posiblemente descomponer o convertir el contaminante en una forma menos tóxica o móvil como ocurre en la reacción Fenton, ya que la producción de agua oxigenada combinada con el Fe(0), podrían estimular la descomposición de los HTPs.

La cinética indica que existe una remoción de 81.66% de HTPs ($C_i = 5100$ mg/kg y $C_f = 935$ mg/kg) luego de 32 h de tratamiento y que corresponde a una reacción primer orden. Además, la respuesta de la cinética de remoción decrece con respecto al tiempo, tornándose asintótica luego de 32 h hasta las 64 h, tiempo en el que se observa una supresión de la remoción.

Para el tratamiento de agua contaminada con HTPs usando nanopartículas de vZVI los porcentajes calculados de remoción de HTPs son 85.94% (CTPHs, $i = 9.32$ mg / L y CTPHs, $f = 1.31$ mg / L) y 88.34% (CTPHs, $i = 94.20$ mg / L y CTPHs, $f = 26,80$ mg / L). El rendimiento de los nanomateriales en la eliminación de TPH se puede atribuir a su área de superficie aumentada y a su mayor reactividad, así como a la posibilidad de tratamiento in situ.

Para el tratamiento de suelos contaminados con HTPs usando nanopartículas de vZVI, los resultados muestran que vZVI con 24% de hierro (0) eliminó el 81.90% de hidrocarburos de petróleo del suelo después de 32 h de tratamiento (CTPHs, $i = 5000$ mg / kg; CTPHs, $f = 931.8$ mg / kg). La eliminación de los HTPs de los suelos se puede atribuir a la alta reactividad y sorción de las nanopartículas. El poder reductor de las nanopartículas de hierro es proporcionado por su núcleo, que se compone principalmente de hierro de valor cero. Mientras que la cobertura de las partículas a nanoescala contiene óxidos e hidróxidos de hierro que suministran sitios reactivos para la inmovilización de grandes hidrocarburos de petróleo y la formación de complejos químicos. También se realizaron mediciones de TPH en el suelo después de 40, 56 y 64 h de tratamiento. No muestra más eliminación de HTPs, lo que indica que el tratamiento alcanzó el estado estable. Nuestro tratamiento lleva este tiempo porque los HTPs son un cóctel de cientos de derivados con diferente peso molecular, tamaño, viscosidad, solubilidad, hidrofobicidad, etc., que pueden influir en la eliminación.

El modelo de dispersión de HTPs , indica que en el tiempo de un mes se logró evitar que la pluma del contaminante se expanda, mediante la distribución de pozos establecidos, con una remoción máxima del 87% .

Se demostró que la producción de nanopartículas metálicas que utilizan síntesis verde eficiente, barato y la alternativa ecológica a la química clásica.

Por lo tanto, esta técnica puede utilizarse con éxito para remediar el suelo contaminado con hidrocarburos de petróleo en menor tiempo en comparación con un proceso de biorremediación convencional.

El buen rendimiento de las partículas de vZVI se puede asociar a su área de superficie aumentada, mayor reactividad y la posibilidad de tratamiento in situ. Por lo tanto, esta técnica puede ser eficaz para ser utilizada en el agua de remediación y el suelo contaminado con hidrocarburos de petróleo en menos tiempo en comparación con un proceso de biorremediación convencional.

RECOMENDACIONES

- Sintetizar el protocolo con nuevos extractos de plantas.
Para la caracterización se debe hacer estudios de BET área superficial
- Confirmación de picos de Fe(0) mediante técnica de Espectroscopia Mössbauer

REFERENCIAS

- Berne, B., & Pecora, R. (2000). *Dynamic Light Scattering. Courier Dover Publications.*
- Buffle, j., Wilkinson, K., Stoll, S., Filella, M., & Zhang, J. (1998). *Environ. Sci. Technol.*, 2887.
- Elliott, D., & Zhang, W. (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922.
- Jentoft, F. (2004). *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.*
- Abriola , L., & Pinder, G. (2005). A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds: 2. Numerical simulation, *Water Resoruces Research.* 1, 19-26.
- Acuña, F. (2006). *Química Orgánica.* San José Costa Rica: Universidad Estatal a Distancia.

- Adam , G., & Duncan, H. (2002). Influence of diesel fuel on seed germination. *Environmental Pollution*, 120(2), 363-370.
- Adams, D. (2009). *Macro to the Micro*. Dimner: Dimner Beeber Middle School.
- Adeniyi, A. A., & Owoade, O. J. (2010). Total petroleum hydrocarbons and trace heavy metals in roadside soils along the Lagos-Badagry expressway, Nigeria. *Environmental Monitoring and Assessment*, 167, 625–630.
- Admon, S., Green , M., & Avnimelech, Y. (2001). Biodegradation kinetics of hydrocarbons in soil during land treatment of oily sludge. *Bioremediation Journal.*, 193-209.
- AEHS TPH Criteria Working Group. (1998b). *Composition of Petroleum Mixtures*, Wade Weisman (ed.).
- Aguilar, Z., Hidalgo, P., & Ulloa, C. (2009). Guía de Plantas Útiles de los Páramos de Zuleta, Ecuador. . *Proyecto de Manejo y Aprovechamiento Sustentable de Alpacas en los Páramos de Zuleta*. Quito: PPA-EcoCiencia, .
- Albers, P. (1995). Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. En D. Haffman, B. Rattner, G. Burton, & J. Cairns, *Handbook of Ecotoxicology* (págs. 330-335). London: Lewis.
- Alloway, B. (1992). Land contamination and reclamation. En B. Alloway, *Understanding Our Environment. An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution* (págs. 137-163). Cambridge, UK: R. M. Harrison.
- Alvarez -Manilla Acevez, A., Martinez Peña, G., Flores Puente, M., & Garnica Anguas, P. (2002). Metodología para saneamiento de acuíferos profundos por derrame de hidrocarburos. Publicación técnica, (196).
- Alvarez, P. (2000). Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up,. *Critical reviews in microbiology*, 26, 221-264.

- Amadi, A., Abbey, S., & Nma, A. (1996). Chronic effects of oil spill on soil properties and microflora of a rainforest ecosystem in Nigeria no. 1-4. *Water, Air, and Soil Pollution*, 86(1), 1-11.
- Andes Agencia de Noticias. (03 de enero de 2017). *La verdad de Loja , tu lugar tu historia*. Obtenido de <http://radioboqueronfm.com/presidente-del-ecuador-muestra-al-mundo-la-huella-de-contaminacion-que-dejo-chevron-texaco-en-la-amazonia/>
- Andes, A. (18 de Septiembre de 2013). *El Mercurio*. Recuperado el 24 de marzo de 2014, de El Mercurio sitio web: http://issuu.com/diarioelmercurio/docs/mercurio_mi__rcoles_18_de_septiembr
- ANDREAH. (2016). *Espectroscopia Infrarroja con Transformado de Fourier*. Obtenido de http://www.fisica.unam.mx/andreahtecnicas_equipos/ftir.html
- Arango, S., & Pérez, A. (2012). *Montaje y Estandarización de un Método para la Determinación de Hidrocarburos Totales en Matrices de Agua por Medio de las Técnicas de Infrarrojo y Ultravioleta*. Pereira.
- Arévalo, A. (2016). *Trabajo de grado: Evaluación de un método por espectroscopía UV-VIS para la detección de contaminantes orgánicos en agua*. . Guatemala.
- Arjoon, K., & Speight, J. (2012). *Bioremediation of Petroleum and Petroleum Products 1*, ISBN-10: 0470938498 | ISBN-13: 9780470938492. USA: WILEY.
- Arroyo, C., Debut, A., Stael, C., Guzman, K., & Kumar, B. (2016). Reliable Tools for Quantifying the Morphological Properties at the Nanoscale. In Press. *Biology and Medicine*, 8(3), 281.
- Baehr , L., & Corapcioglu, M. (1987). A compositional multiphase model for groundwatercontamination by petroleum products 2: Numerical solutions. *Water Resource Research*, 23, 201-213.

- Batu, V. (1998). *"Aquifer Hydraulics: A Comprehensive Guide to Hydrogeologic Data Analysis"*. . Wiley.
- Bear, J. (1979). *Hydraulics of groundwater*. New York: McGrawHill.
- Bedair, H., & Al-Saad , H. (1992). Dissolved and Particulate Adsorbed Hydrocarbons in Water of Shatt Al-Arab River. *Iraq. Water, Air, Soil Pollution .*, 397-408.
- Bendell-Young , L., & Harvey , H.-H. (1992). The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. . *Geochim Cosmochim Acta*, 1175-86.
- Bermejo, R. (2015). *Del desarrollo sostenible según Brundtland a la sostenibilidad como biomimesis*. Hegoa, Bilbao.
- Biasioli, M., & Ajmone-Marsan, F. (2007). Organic and inorganic diffuse contamination in urban soils: the case of Torino. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(8), 862-868.
- Bidleman, T., Castleberry, A., Foreman, W., Zaransk , M., & Wall, D. (1990). Petroleum Hydrocarbons in the Surface Water of Two Studies in the Southeastern United States . *Est. Coast Shelf Science.*, 91-109.
- Blodau , C. (2006). A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Sci Total Environ* , 369, 307-32.
- Botello, A., Rendon, J., Gold, G., & Agraz, C. (2005). *Contaminación e Impacto Ambiental- Golfo de México-Diagnóstico y Tendencias*. Mexico: Universidad Autonoma de Campeche.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 25-30.

- Bravo-Linares , C., Ovando-Fuentealba , L., Loyola-Sepulveda, R., & Mudge, S. (2011). Progress Of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) Treated With Biosolvent In A Simulated Oil Spill On Sandy Beach Microcosms. *Chil. Chem. Soc*, 56(4), 941-944.
- Brundtland , G. (1987). *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*. Obtenido de <http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm>
- Bucić-Kojić, A., Planinić, M., Srećko, T., Jokić, S., Mujić, I., Bilić, M., & Velić, D. (2011). Effect of Extraction Conditions on the Extractability of Phenolic Compounds from Lyophilised Fig Fruits (*Ficus Carica* L.). . *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* , 195-199.
- C. Mystrioti, T. X. (2016). Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron. *Science of the Total Environment*, 593, 105–113.
- Campbell, T., Burris, D., Roberts, A., & Wells, J. (1997). *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(4), 625-630.
- Cantrell, K., Kaplan, D., & Gilmore, T. (1997). *J. Environ. Eng.* . 123,786.
- Cañizares, M. (2008). Claves de la sostenibilidad a comienzos del siglo XXI. En Cebrian, *Turismo Local y desarrollo rural*. Sevilla-Cuenca: Ediciones de la Universidad Castilla de la Mancha.
- Castro Varela , G. (Junio de 2007). *Informe Final Diseño Monitoreo Frente Derrames de Hidrocarburos*. Quillota, Bogotá.
- Cebrian , F. (2008). Turismo Rural y desarrollo Local. En M. Cañizares, *Claves de la sostenibilidad a comienzo del siglo XXI* (pág. 29). Sevilla, Cuenca: Ediciones de la Universidad Castilla de la Mancha.
- Chan, W., Maxwell, D., Gao, X., & Baile, R. (2002). S. Nie, *Curr. Opin. Biotechnol.*

- Chang , M.-C., Shu, H.-Y., Hsieh, W.-P., & Wang, M.-C. (2005). Using Nanoscale Zero-Valent Iron for the Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil. *Air & Waste Manage. Assoc.*(55), 1200–1207.
- Chang, M., & Kang, H. (2009). Remediation of pyrene contaminated soil by synthesized nanoscale zero valent iron particles. *Journal of environmental Science and Health part A*, 44, 576-582.
- Chang, M., Shu, H., Hsieh, W., & Wang, M. (Aug de 2005). Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil. *J Air Waste Manag Assoc.*, 55, 1200-1207.
- Chang, M., Shu, H., Hsieh, W., & Wang, M. (2007). Remediation of soil contaminated with pyrene using ground nanoscale zero-valent iron. *J. Air Waste Man. Asso*, 57, 221-227.
- Chang, M.-C., Shu, H.-Y., Hsieh, W.-P., & Wang, M.-C. (2014). Remediation of Soil Contaminated with Pyrene Using Ground Nanoscale Zero-Valent Iron. *Air & Waste Management Associatio*, 221-227.
- Chan-Quijano, J. G., Jarquín-Sánchez, A., Ochoa-Gaona, S., Martínez-Zurimendi, P., López-Jiménez, L. N., & Lázaro-Vázquez, A. (11 de Agosto de 2014). *Directrices para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos*. Obtenido de <http://www.teoriaypraxis.uqroo.mx/doctos/numero17/Chan-et-al.pdf>
- Chappin, R. G., R., & Summerlin, L. (1998). *Química*. México.: Publicaciones Cultural. .
- Chitra, S., Paramasivan , K., Sinha , P., & Lal , K. (2004). Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA. *Journal of cleaner Production*, 12(4), 429-435.

- CL:AIRE. . (2007). Treatment of chromiumcontamination and chromiumore processing residue. . *Technical bulletin (TB14)*, from: <http://www.claire.co.uk/> (accessed May 2008).
- Claurus 500/580 GC, U. (2010). *Perkin Elmer*. U.S.A.
- CONABIO. (2012). *Comisión Nacional para el conocimiento y el uso de la biodiversidad*. *Prunus serotina*. Recuperado el 24 de febrero de 2013
- Connor, J. (2005). *BTEX, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y Contenido de Vestigios de Metales de Petróleos Crudos del Ecuador*. Sacha 21: Inspección Judicial.
- Contreras, A. (2011). *Manual de Laboratorio Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. Division Ingeniería Química y Bioquímica*.
- Cook, S. (August de 2009). *Assessing the use and application of zero valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites*. Recuperado el 25 de May de 2016, de U.S Environmental Protection Agency, Office of solid Waste and Emergency Response y Office of Supefund Remediation and Technology I: August 2009. [En línea]. Available: <https://clu-in.org/download/studentpapers/Zero-Valent-Iron-Cook.pdf>.
- Cortes, J., Suspes, A., Roa, S., González , C., & Castro , H. (2012). TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS BY GAS CHROMATOGRAPHY IN COLOMBIAN WATERS AND SOILS. *American Journal of Environmental Science*, 396-402.
- Cortina, J., Fiuza , A., Silva, A., & Litter, M. (s.f.). *Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas*. Obtenido de http://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/ArtigoAsin-situ_000.pdf
- Cumbajín, E., Cumbal, L., & Murgueitio, E. (2016). *Síntesis de nanoparticulas de hierro elemental usando extracto de capuli*. Sangolquí.

- Cumbal, L., & Delgado, D. (2011). Remoción y reducción de perclorato en agua mediante el uso de resinas de intercambio iónico y nanopartículas estabilizadas de hierro cero valente. Sangolqui, Ecuador: Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE.
- Cundy , A., & Croudace , I. (1995). Physical and chemical associations of radionuclides and trace metals in estuarine sediments; an example from Poole harbour, southern England. . *J Environ Radioact* , 191-212.
- Cundy , A., & Hopkinson , L. (2005). Electrokinetic iron pan generation in unconsolidated sediments: implications for contaminated land remediation and soil engineering. *Appl Geochem*, 20, 841-8.
- Díaz del Castillo, F. (2012). *Facultad de Estudios Superiores Cuatitlan UNAM*. Obtenido de http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf
- Dilly, O., Nii-Annang, S., Nii-Annang, G., Franke, T., & Fischer, F. (2011). O. Dilly, S. Nii-Annang, Resilience of microbial respiration, respiratory quotient and stable isotope characteristics to soil hydrocarbon addition. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1808-1811.
- Downey, S., & Iezzoni, A. (2000). Polymorphic DNA Markers in Black Cherry (*Prunus serotina*) Are Identified Using Sequences from Sweet Cherry, Peach, and Sour Cherry. . *Journal of the American Society for Horticultural Science.*, 76–80. .
- Echeverría , C., & Aguado , I. (2004). *Agenda 21 Local : Estudio bibliográfico y análisis de una experiencia*. Barcelona: Ciudad y Territorio, Estudios territoriales XXXVI.

- EcoAmazónico. (10 de Junio de 2013). *EcoAmazónico*. Obtenido de EcoAmazónico sitio web: <http://ecoamazonico.blogspot.pe/2013/06/794-derrames-petroleros-desde-1967-en.html>
- Efecan N, S. T. (2009). Characterization of the uptake of aqueous Ni^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI). *Desalination*, 249, 1048–1054.
- Elliott , D., & Zhang , W. (2001). Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ Sci Technol* , 35, 4922-6.
- Envirologek. (2015). Obtenido de <http://envirologek.com/shop/companias/ceres-chemical-remediation-solutions-es/hierro-cero-valente-zvi/?lang=es>
- EPA. (1993). *Hydraulic Fracturing Technology: Applications Analysis and Technology Evaluation Report;EPA/540/-93/505*. Cincinnati, OH;: U.S. EPA Risk Reduction Engineering Laboratory.
- EPA. (2001). Obtenido de https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/2001_national_analysis_executive_summary.pdf
- EPA. (03 de 02 de 2016). Obtenido de <https://www3.epa.gov/region1/eco/uep/tph.html>
- Estrella , M. (03 de enero de 2017). *eltiempo.com.ec*. Obtenido de <http://www.eltiempo.com.ec/noticias/cuenca/2/294612/lago-agrio-sour-lake-una-obra-de-resistencia>
- Fallico, C., Rivera, M., Rios , A., Molina, A., Santillán, P., & Salazar, M. (2013). Determinación de los parámetros hidrodispersivos de una falda acuífera mediante pruebas con trazadores. *Avances en Ciencias e Ingenierías*.

- Fernández , G. (2017). *Espectroscopia de Infrarrojo*. Obtenido de <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/782-espectro-infrarrojo-de-alcoholes-y-fenoles.html>
- Fernandez Buey, F. (13 de 02 de 2004). *Cuidar la Tierra: Filosofía y práctica de la sostenibilidad*. Obtenido de http://www.ecoportal.net/Temas-Especiales/Desarrollo-Sustentable/Cuidar_la_Tierra_Filosofia_y_practica_de_la_sostenibilidad
- Fernandez Buey, F. (2006). Filosofía de la sostenibilidad. En J. Riechmann, *Biomímesis: Ensayos sobre la imitación de la naturaleza Ecosocialismo y autocontención* (págs. 11,12,17,18). Madrid: Catarata.
- Flores, J. (20 de agosto de 2011). *Espectroscopia IR*. Obtenido de <https://es.slideshare.net/jhonwflorez/espectroscopa-infrarroja>
- Folch, R. (1998). *Ambiente , Emoción y Etica, Actitudes ante la cultura de la sostenibilidad*. Barcelona : Ariel.
- Freeze, R., & Cherry, J. (1979). *Groundwater*.
- Fresnedo, J., Segura, S., & Muratalla, A. (2011). A. 2011. Morphovariability of capulín (*Prunus serotina* Ehrh.) in the central-western region of Mexico from a plant genetic resources perspective. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 481–495.
- García Perez, J., Teijón Rivera, J., Olmo López, R., & García Albendea, C. (2015). *Química Teoría y Problema*. Madrid: Tebar Flores S.L.
- García, L. (2015). *Síntesis verde de nanopartículas para la eliminación de colorantes en medios acuosos*. Coruña.

- Garcia, M. (13 de feb de 2013). *Plasmones de superficie en nanopartículas*. Obtenido de Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC & Imdea Nanociencia, España: <https://www.youtube.com/watch?v=LK7hlYPvmIQ>
- Garcia-Rojas, N., Villanueva, P., Campos, E., & Velásquez, A. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera*, 109-129.
- Gavaskar , A., Tatar , L., & Condit , W. (2005. September.). *Cost and performance report:nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation. Contract report CR-05-007-ENV, Port Hueneme,*. California 93043-4370: Naval Facilities Engineering Command,: Engineering Service Center.
- Genuino, H. C. (2013). Green synthesis of iron nanomaterials for oxidative catalysis of organic environmental pollutants. *In New and future developments in catalysis*, 41-61.
- Genuino, H. L. (2013). *Green synthesized iron nanomaterials for oxidative catalysis of organic environmental pollutants*. Elsevier.
- Ghosh, P., Samanta, A., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. . *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , 1021-1026.
- Gil, P., & Parak, W. (2008). Composite Nanoparticles Take Aim at Cancer. *ACS Nano.*, 2(11), 2200-2205.
- Globedia. (01 de 12 de 2015). *Un Modelo De Desarrollo: La Teoria De Rostow*. Obtenido de <http://es.globedia.com/modelo-desarrollo-teoria-rostow>
- Glosario Medio Ambiente. (11 de 12 de 2016). Obtenido de <https://glosarios.servidor-alicante.com/medio-ambiente/pluma-de-contaminacion>

- Gonzales Alcaraz, F. (1991). *Nomenclatura de Química Orgánica*. Murcia: Ingramur S.L.
- Greenpace. (julio de 2015). Polo petroquímico Dock Sud: La contaminación que no se ve.
- Gu, B., Watson, D., Phillips, D., & Liang, L. (1999). Performance evaluation of a permeable iron reactive barrier used for treatment of radionuclides and other inorganic contaminants. . *EOS Trans., Am. Geophys. , Union, Fall Meet.* 80, F366.
- Guaranda, W. (01 de 2011). *INREDH* (Vol. 2). (R. e, Ed.) Obtenido de Fundación Regional en Asesoría de los Derechos Humanos.
- Guntero, V., Longo, M., Ciparicci, S., Martini, R., & Andreatta, A. (2015). COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE POLIFENÓLES A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA VITIVINÍCOLA. *VII Congreso de Argentino de Ingeniería Química*.
- Gustafson, J. (2007). *Using TPH in Risk-Based*.
- Hawley, o., Wingrove, A., & Caret, R. (1984). *Química Orgánica*. México: Harla S.A. de C.V.
- Hielscher. (2017). *Tecnología de Ultrasonidos*. Obtenido de <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-lysis-cell-disruption-extraction.htm>
- Hoag, G. (2009). Degradation of bromothymol blue by ‘greener’ nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem., 19*, 8671–8677.
- Huang, X.-D., El-Alawi, Y., Gurska, J., Glick, B., & Greenberg, B. (2005). A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. *Microchemical Journal*, 139-147.
- IES-Monroy, C. (2017). *Tecnología Industrial*. Obtenido de <https://tecnologiafuentenueva.wikispaces.com/file/view/petroleo.pdf>

- INREDH. (2010). Obtenido de <https://www.inredh.org/index.php/boletines/boletines-ambientales/153-apuntes-sobre-la-explotacion-petrolera-en-el-ecuador>
- INSHT. (2017). *Trabajo, Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Recuperado el 2017 de 02 de 24, de http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104_07.pdf
- Instrumentación Científica. (2017). *Universidad de Alicante*. Obtenido de <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
- Intriago, D., & Torres, M. (2013). Evaluación de la variabilidad genética del capulí (*Prunus serotina* subsp. capulí) en tres provincias del Ecuador. *Revista Ecuatoriana de Medicina y Ciencias Biológicas*, 11-25.
- ITRC. (2005). *Permeable reactive barriers: lessons learned/new directions Report # PRB-4*. . Washington DC: Interstate Technology and Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team .
- Jaramillo, D. (2002). *Introducción a la Ciencia del Suelo*. Obtenido de <http://www.bdigital.unal.edu.co/2242/1/70060838.2002.pdf>
- Jimenez , M. (2009). “Influence of Cooking Methods on Antioxidant Activity of Vegetables”. *Journal of Food Science: Health, Nutrition, and Food*. 74, H97-H103.
- Jun, S., Krishnamurthy, K., Irudayaraj, J., & Demirci, A. (2011). Fundamentals and Theory of Infrared Radiation. En Z. & PAN, *Infrared heating for food and agricultural processing*. (págs. 1-18). Boca Ratón: CRC-Press.

- Kalin , M., Fyson, A., & Wheeler, W. (2006). The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Sci Total Environ*, 366, 395–408.
- Kim , J., Shea, P., Yang , J., & Kim , J. (2007). Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron. *Environ Pollut*, 147, 634–41.
- Klaine, S., Alvarez, P., Batley, G., Fernandes, T., Handy, R., Lyon, D., . . . Lead, J. (2008). Nanoparticles in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1825-1851.
- Kumar , K., Srimurali, M., & Karthikeyan , J. (2007). Removal of colour from synthetic textile dyestuffs by adsorption onto preformed flocs synthetic textile dyestuffs by adsorption onto preformed flocs. *Progress in environmental science and technology*, 1, 1278–86.
- Kuskoski, E., Asuero, A., Troncoso, A., Mancini-Filho, J., & Fett, R. (2005). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Food Science and Technology (Campinas)*, 25(4), 726-732.
- Laboratorio de Ciencias Altazor. (2017). *Clase de Petróleo-Scribd*. Obtenido de <https://es.scribd.com/doc/90681850/Clase-de-Petroleo-PDF>
- Lamarque , A., Zygadlo, J., Labuckas, D., López , L., Torres, M., & Maestri, D. (2008). *Fundamentos Teórico Prácticos de Química Orgánica*. Argentina: Encuentro.
- Lauwerys, R. (1993). *Control biológico humano de una serie de compuestos químicos industriales* (Vol. Volume 11 of Eines de salut i treball). Comunitat Valenciana. Conselleria de Sanitat i Consum.

- LB-550, I. M. (2003). Obtenido de http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/LB550_operation_man.pdf
- Li , X.-q., Elliott, D., & Zhang, W.-x. (2006). Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* , 111-122.
- Liang , L., Moline , G., Kamolpornwijit , W., & West , O. (2005). Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: a field investigation. *J Contam Hydrol*, 71, 71-91.
- Lien, H.-I., Elliott, D., San, Y.-P., & Zhang, W.-X. (2006). Recent Progress in Zero-Valent Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. . *Journal of Environmental Engineering and Management*, 371-380.
- Liu Y., P. T. (2007). Effect of TCE concentration and dissolved solutes ground water on NZVI-promoted TCE dechlorination and H₂ evolution,. *Environ.Sci. Technol.*, 41, 7881–7887.
- Lloyd , J. (2003). Microbial reduction of metals and radionuclides. FEMS. *Microbiol Rev* , 27, 411-25.
- Logan , B. (1999). Environmental Transport Processes. 564-613.
- Looney, B., & Falta, R. (2000). *Vadose Zone Science and Technology Solutions* (Vols. I,II). WA: Batelle Press: Richland, .
- Ludwig , R., Su , C., Lee , T., Wilkin, R., Acree , S., Ross, R., & Keeley , A. (2007). In situ chemical reduction of Cr(VI) in groundwater using a combination of ferrous sulphate and sodium dithionite: a field investigation. *Environ Sci Technol*, 41, 5299-305.

- Luna, M. (16 de 01 de 2012). *Nanotecnología*. Obtenido de ¿Por que el oro es rojo, verde, azul?:
<http://www.elmundo.es/elmundo/2011/06/24/nanotecnologia/1308903941.html>
- Luna, M., & Morales, P. (16 de 01 de 2012). *nanopartículas de óxidos de hierro contra el cáncer*. Obtenido de nanotecnología:
<http://www.elmundo.es/elmundo/2011/10/10/nanotecnologia/1318237136.html>
- Macheix, J., Fleuriot, A., & Billot, J. (1990). *Fruit phenolics*. Montpellier, France.: CRC Press, Inc.
- Maletic, S., Dalmacija, B., Roncejebic, S., Agbaba, J., & Petrobic, O. (2009).) Degradation kinetics of an aged hydrocarbon-contaminated soil. *Water Air Soil Poll*, 149-159.
- Masakorala, K., Yao, J., & Guo, H. (2013). Phytotoxicity of long-term total petroleum hydrocarbon-contaminated soil—a comparative and combined approach, vol. 224, article 1553,. *Water, Air & Soil Pollution*, 224, 1553.
- Matheson, L., & Tratnyek, P. (1994). *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2045.
- McNicoll, D., & Baweja, A. (1995). Bioremediation of petroleum-contaminated soils: an innovative, environmental friendly technology. *Environment Canada*.
- Méndez, D., & Míles López, J. (03 de enero de 2016). *Foro Económico Ecuador*. Obtenido de <http://foroeconomiaecuador.com/fee/los-booms-petroleros-cambios-40/>
- Mick Wilson, K. K. (Chapman and Hall/CRC 2002.). *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*.
- Mille, L. (1942). El Capulí. *Flora : Instituto de Ciencias Naturales Ecuador*. Quito, 50-51.
- Montoya S, & Martinez, K. (19 de julio de 2013). *Modelo de Transporte de Contaminantes desde Botaderos con Mod Flow y MT3DMS*. Obtenido de slideShare:

<https://es.slideshare.net/gidahatari/gidahatari-transporte-contaminantesmodflowmt3dms>

Morrison, R. (1998). *Química Orgánica*. Mexico: Addison Wesley Iberoamericana.

Morrison, R., & Boyd, N. (1987). *Química Orgánica*. Boston Massachusetts: Allyn and Bacon.

Mueller, N., & Nowack, B. (diciembre de 2010). *Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles*. Obtenido de December 2010. [http://elements.geoscienceworld.org/content/6/6/395]

Murgueitio, E., Cumbal, L., Izquierdo, A., Abril, M., Cumbajin, E., Landivar, J., & Tinoco, O. (2017). GREEN SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATION FOR THE REMOVAL OF OIL FROM CONTAMINATED SOILS. *Jorunal Teknology*.

Murgueitio, E., Cumbal, L., Debut, A., & Landívar, J. (2016). Synthesis of iron nanoparticles through extracts of natives fruits of Ecuador as capulí (*Prunus serotina*) and mortiño (*Vaccinium floribundum*). *Biology and Medicine*.

Murgueitio, E., Cumbal, L., Debut, A., & Landívar, J. (s.f.). Synthesis of iron nanoparticles through extracts of natives fruits of Ecuador as capulí (*Prunus serotina*) and mortiño (*Vaccinium floribundum*). *Biology and Medicine*.

Nadagouda, M., Castle, A., Murdock, R., Hussain, S., & Varma, R. (2010). In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem.*, 12, 114–122.

Nakamoto, K. (1997). *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*,. New York: John Wiley & Sons.

- National Nanotechnology Initiative (NNI). . (2008). *What is Nanotechnology*. Obtenido de <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>. Accessed September 25, 2008.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. . *Journal of Hazardous Materials* , 33-50.
- NIOSH, C. (2006). *Approaches to Safe Nanotechnology. An Information Exchange with NIOSH, Draft (9-3—05), 60pp; referred by Dr Vladimir Murashov during the ISO/TC 229 plenary meeting in London last November on Occupational Health and Safety of nanoparticles.*
- Njagi, E. H. (2011). 2011. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir* 27, 1, 264–271.
- Ñustez Cuartas, D. (Mayo de 2012). BIORREMEDIACIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES PRESENTES EN LOS SEDIMENTOS DE UNA ESTACIÓN DE SERVICIO DE COMBUSTIBLE. Pereira. Obtenido de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/2779/6281683N975.pdf;jsessionid=FBDE6E3607754CF2550C4303B98E50B7?sequence=1>
- Ñustez, D. (2012). *Tesis: BIORREMEDIACIÓN PARA LA DEGRADACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES PRESENTES EN LOS SEDIMENTOS DE UNA ESTACIÓN DE SERVICIO DE COMBUSTIBLE*. Pereira.
- Okonkwo, J., Awofolu, O., Moja, S., Forbes, P., & Senwo, Z. (2006). Total petroleum hydrocarbons and trace metals in street dusts from Tshwane Metropolitan Area, South Africa, vol. 41, no. 12, pp. *Journal of Environmental Science and Health A*, 41(12), 2789-2798.
- Oliveira, K. (02 de 04 de 2012). *BRUNDTLAND, ¿DÓNDE ESTÁ NUESTRO FUTURO COMÚN?* Obtenido de United Explanations:

<http://www.unitedexplanations.org/2012/04/02/brundtland-donde-esta-nuestro-futuro-comun/>

- Ordaz , J., Martinez, A., Ramos F, Sanchez, L., Martinez, A., Tenorio, J., & Cuevas, M. (2011). Biorremediación de un suelo contaminado con petróleo mediante el empleo de bagazo de caña con diferentes tamaños de partícula. *MULTICIENCIAS*, 136 - 145.
- Ortega, G. M. (2007). *Estudios de separación y caracterización de pigmento en caldos de fermentación de Botryodiplodia theobromae* (Vol. 41). Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar.
- Ortinez, O., Ize, I., & Gavilan , A. (2003). La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gaceta Ecológica*, 83-92.
- Ortiz, R., Cram, S., & Sommer, I. (2012). Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en suelos de la llanura aluvial baja del estado de Tabasco, México. *Universidad y ciencia* , 131-144.
- Osorio, F., Torres, J., & Sánchez , M. (2010). *Tratamiento de aguas para la eliminacion de microorganismos y agentes contaminantes*. Madrid: Dias de Santos.
- Owoade, A. a. (s.f.). “Total petroleum hydrocarbons and trace heavy metals in roadside soils along the Lagos-Badagry expressway, Nigeria,” *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 167, no. 1–4, pp. 625–630, 2010.
- Pairon, M., Jacquemart , A., & Potter, D. (2008). Detection and Characterization of genome specific Microsatellite markers in Allotetraploid . *Prunus serotina*. *Journal of the American Society for Horticultural Science.*, 390–395.

- Palacios, P., De los Santos Valladares , L., Bustamante , A., & González, J. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(3), 198-207.
- PEMEX. (1988). *El Petróleo*. . México: Gerencia de Información y Relaciones Públicas.
- PetroEcuador, E. (junio de 2013). *EP PetroEcuador*. Obtenido de EP Petroecuador web site: <http://www.eppetroecuador.ec/>
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. . *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 1-84.
- Popenoe , W., & Pachano , A. (1922). The capulin Cherry. *Journal of heredity*.
- Powel, M., & Kanarek, M. (2006). Nanomaterial Health Effects - Part 2: Uncertainties and Recommendations for the Future. *Wisconsin Medical Journal*., 105(3), 18-23.
- Praveen, R., & Ashalatha, S. (2015). Functional Group Analysis for Methanolic Extracts of Root, Fruit and Callus of Myxopyrum Smilacifolium Blume. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 33(2), 1-4.
- Pulgarin, M. D. (Junio de 2012). Evaluación de la fitoremediación como alternativa de tratamiento de sedimentos contaminados con hidrocarburos procedentes de las estaciones de servicio en Risalda. Pereira. Obtenido de <http://recursosbiblioteca.utp.edu.co/tesis/textoyanexos/6281683P981.pdf>
- Puls , R., Paul , C., & Powell, R. (1999). The application of in situ reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test. *Appl Geochem* , 14, 989-1000.

- Quinn , J., Geiger , C., Clausen , C., Brooks , K., Coon , C., O Hara , S., . . . Holdsworth , T. (2005). Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ Sci Technol*, 39, 1309-18.
- Quinten, M. (2011). *Optical Properties of Nanoparticle Systems* . Boschstr: British Library Cataloguing - in - Publication Data.
- Quiñonez , M., Miguel, M., & Aleixandre, A. (2012). Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutrición Hospitalaria*, 76.89.
- Read, H. (1970). *Rutley's elements of mineralogy. 26th edition. London.:* London: George Allen and Unwin.
- Repsol YPF. (2002). *El Petróleo -Recorrido de la Energía.*
- Riechmann, J. (2003). Cuidar la Tierra Políticas Agrarias y Alimentarias sostenibles para el siglo XXI.
- Riechmann, J. (2006). "*Biomímesis y autocontención: dos conceptos básicos para dar sentido a la idea de sostenibilidad*", en V.V.A.A.: *en VI Congreso de Ciudades y Pueblos Sostenibles de Castilla de la Mancha*. Madrid: Junta de comunidades de Castilla-La Mancha.
- Riechmann,, J. (2005). "¿Cómo cambiar hacia sociedades sostenibles? Reflexiones sobre biomímesis y autocontención". Isegoría.
- Roco, M., Williams, R., & Alivasatos, P. (1999). *,Nanotechnology Research Directions.* Norwell, MA: IWGN Workshop Report Kluwer Academic Publishers.
- Roldan, S. (2012). Caracterización molecular, funcional y estudio del comportamiento post cosecha del mortiño (*Vaccinium floribundum* Kunth) de la comunidad de

Quinticusig del cantón Sigchos de la Provincia de Cotopaxi. Quito: Escuela Politecnica Nacional.

Roncevic, S., Dalmacija, B., Ivancev-Tumbas, I., Trickovic, J., Pretrovic, O., Klansja, M., & Agbaba, J. (2005). Kinetics of degradation of hydrocarbons in the contaminated soil layer. *Arch. Environ. Contam.Toxicol.*, 49: 27-36.

Rosell, M. (2008). *Riesgos asociados a la nanotecnología*. Obtenido de Notas Técnicas de Prevención:
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/786a820/797%20web.pdf>

Rosini, F. (1960). Hydrocarbons in petroleum. *Journal of Chem. Educ.*, 39, 554-561.

Rubio, A., Chica , E., & Peñuela, G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 211-223.

Salgado D, Murgueitio E, & Izquierdo A. (2018). “Aplicación de nanopartículas de Fe(0) sintetizadas con extracto de mora (*Rubus glaucus*) en suelos contaminados artificialmente con fenantreno para su remoción.”. Samgolqui, Ecuador.

Samanta, S., Jain, R., & Singh, O. (2002). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Pollution and Bioremediation. *Trends Biotechnol.*, 243-247.

Sanjinés, A., Øllgaard, B., & Balslev, H. (2006). Frutos Comestibles. *Botánica Económica de los Andes Centrales*, 329-346.

Santacruz, L. (24 de mayo de 2012). *slideshare*. Recuperado el 24 de marzo de 2014, de <http://es.slideshare.net/nuanantu/historia-de-la-explotacin-petrolera-en-el-ecuador-y-sus-impactos-ambientales-y-sociales>

- Saval, B. (1995). *Acciones para la remediación de suelos en México. Segundo Minisimposio Internacional sobre Contaminantes del Agua y Suelo. Instituto de Ingeniería.* . Mexico: UNAM.
- Schnitzer, M., & Khan, S. (1978). Soil Organic Matter Developments in Soil. *Science* 8. Elsevier.
- Schrick, B., Hydutsky, B., Blough, J., & Mallouk, T. (2004). Delivery Vehicles for Zerovalent Metal Nanoparticles in Soil and Groundwater. *Chem. Mater*, 16, 2187-2193.
- Segovia, F., Corral, J., & Almajano, M. (2013). Estudio cinético de la extracción Sólido-Líquido de los compuestos polifenólicos del Residuo del Aguacate. *JORNADES DE RECERCA EUETIB* , 131-138.
- Sellers, K. (1999). *Fundamentals of hazardous waste site remediation.* Lewis Publishers.
- SEMARNAP . (1996). *Los suelos de Tabasco. Restauración, conservación y uso.* . Mexico: Gobierno Constitucional de Mexico.
- Serrano, M., Forero, J., Guzman, D., & Perez, D. (August de 2013). CONSTRUCCIÓN DE PROTOTIPO: ESTRATEGIA PEDAGÓGICA, PARA EL AFIANZAMIENTO DE CONCEPTOS.
- Serrano, M., Pérez, D., & Galvis_Hormiga, G. (2014). Acercamiento al Modelo Pedagógico Integrado para la enseñanza de hidrología subterránea. *Revista Educación*, 59-67.
- Servicio de Microscopia Electronica. (2012). *Universitat Politecnica de Valencia.* Obtenido de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753329normalc.html>
- Shahwan T, S. S. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton -like catalyst for the degradation of aqueous cationic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 172, 258-266.

- Shahwana T, A. S. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 172, 258-266.
- Shu H.-Y., C. M.-C.-H.-H. (2007). Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 314, 89–97.
- Siegel. (1993). Obtenido de link.aip.org/link/phtoad/v46/i10/p64/s1
- Skoog , D., & West, D. (1994). *Química Analítica* . Barcelona : McGrawHill.
- Smedley , P., & Kinniburgh, D. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem*, 17, 517-68.
- Solanas, A. (2009). La Biodegradación de Hidrocarburos y su Aplicación en la Biorremediación de Suelos. *Estudios en la Zona no Saturada del Suelo*. .
- Solis, L., & López, J. (2003). Principios Básicos de la Contaminación Ambiental. Toluca _México: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Spira, Y., Henstock, J., Nathanail, P., & Muller, D. (2006). A European approach to increase innovative soil and groundwater remediation technology applications. *Remediation*, 16, 81-96.
- Stumm , W., & Morgan, J. (1996). *Aquatic Chemistry*, . New York: 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Sun, Y.-P., Li, X.-Q., & Zhang, W.-X. (2007). A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids Surf*, 60-66.
- Sun, Y.-P., Li, X.-Q., Cao , J., & Zhang , W.-X. (2012). Characterization of zero valent. *Adv. Colloid Interface Sci.* , 47-56.

- T. Shahwana, *. S. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like. *Chemical Engineering Journal*, 172, 258– 266.
- Tar buck, E., & Lutgens, F. (1999). *Ciencias de la tierra: Una introducción a la Geología Física*. Madrid: 6ª. Ed. Prentice Hall Iberia S. R. L.
- Teijon, J., García, J., Jimenez, Y., & Guerrero, I. (2006). *La Química en problemas*. Madrid: Tebar S.L.
- Tewari, J., & Irudayaraj, J. (2004). Quantification of sscharides in multiple floral honey using fourier transform infrared microattenuated total reflectance spectroscopy. *J.Agric Food Chemistry*, 3237-3243.
- Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., . . . Rinzler, A. (1996). *Science*. 273(486).
- Tomás-Barberán, F. (2003). Los polifenoles de los alimentos y la salud . *Alimentación Nutrición y Salud*, 41-53.
- Torrenegra, M., Villalobos , O., Castellar, E., León, G., Granados, C., Pajaro, N., & Caro, M. (2016). Evaluación de la actividad antioxidante de las pulpas de *Rubus glaucus* B, *Vaccinium floribundum* K y *Beta vulgaris* L. *Rev Cubana Plant Med*, 21(4).
- Torrenegra, M., Villalobos, O., Castellar, E., León, G., Granados, C., Pajaro, N., & Caro, M. (2016). Evaluación de la actividad antioxidante de las pulpas de *Rubus glaucus* B, *Vaccinium floribundum* K y *Beta vulgaris* L. *Rev Cubana Plant Med*, 21(4).
- Torres, M., Trujillo , D., & Arahana, V. (2010). “Cultivo in vitro del mortiño (*Vaccinium floribundum* Kunth)”. *Avances en Ciencias e Ingenierías*. 2, B9-B15.
- U.S. EPA. (2000). *Introduction to phytoremediation EPA/600/R-99/107*. Washington, DC.

- U.S. EPA. (2007). Obtenido de Science Policy Council. Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency. February 2007: <http://www.epa.gov/ncer/nano/publications/whitepaper12022005.pdf>.
- U.S. EPA. (2008). Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet. Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-F-08-009. <http://www.clu-in.org/download/remed/542-f-08-009.pdf>.
- U.S.EPA. (2006). In-Situ Chemical Oxidation Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory Cincinnati OH. Obtenido de <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pcb/IISCO-600R06072.pdf>
- Ulloa, C., & Moller, P. (1995). *Árboles y arbustos de Los Andes del Ecuador*. Quito: Ediciones Abya Yala.
- Unger , H., & Prinz, D. (1992). Verkehrsbedingte Immissionen in Baden-Württemberg—Schwermetalle und organische Fremdstoffe in straßennahen Böden und Aufwuchs. *Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg*.
- Urum , K., Grigson , S., Pekdemir , T., & McMenamy , S. (2006). A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere*, 62(9), 1403-10.
- USEPA. (2007). *Nanotechnology white paper. EPA 100/B-07/001*. Washington: DC 20460: Science Policy Council, U.S. Environmental Protection Agency.
- Vallejo, Salgado, L., & Roldán, F. (2005). Evaluación de la Bioestimulación en la Biodegradación de TPHs en Suelos Contaminados con Petróleo. *REv.Col.Biotec*, 67-78.
- Van Deuren, J., Wang, Z., & Ledbetter, J. (1997). *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide*. Obtenido de 3ª Ed: <https://www.epa.gov/remedytech>

- Van Epps, A., & Environmental Careers Organization. (August de 2006). *Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons*. Obtenido de www.epa.gov, www.clu-in.org
- Vasco , C., Ruales, J., & Kaml-Eldin, A. (2008). Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chemistry*, *111*, 816-823.
- Vasco, C., Ruales, J., & Kamal-Eldin, A. (2008). Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chemistry*, *111*, 816–823.
- Velayos Castelo, C. (2008). *¿Qué sostenibilidad?: una lectura desde la Filosofía Práctica*. Obtenido de Papeles: http://www.fuhem.es/media/ecosocial/file/Sostenibilidad/Econom%C3%ADa%20ecol%C3%B3gica/Que_sostenibilidad_CarmenVelayos.pdf
- Villacreces, L. (2013). Aplicación de oxidación química tipo fenton asistida con detergente para tratamiento de suelos contaminados con petróleo. *Maestría en Gestión Ambiental UFA_ESPE*.
- Villarreal, M. (2015). *Petróleo: Clasificación y Caracterización*. Obtenido de Petroleo: <http://repositorio.utn.edu.ec/bitstream/123456789/590/1/CAP1.pdf>
- Volke , T., & Velasco, J. (2002). Obtenido de <http://www.inecc.gob.mx/descargas/publicaciones/372.pdf>
- Volke Sepúlveda, T., & Velasco Trejo, J. A. (2002). *Tecnologías de remediación para suelos contaminados*. DF México: INE-SEMARNAT.
- Watlington, K. (2005). *Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment*. Obtenido de http://www.clu-in.org/download/studentpapers/K_Watlington_Nanotech.pdf.

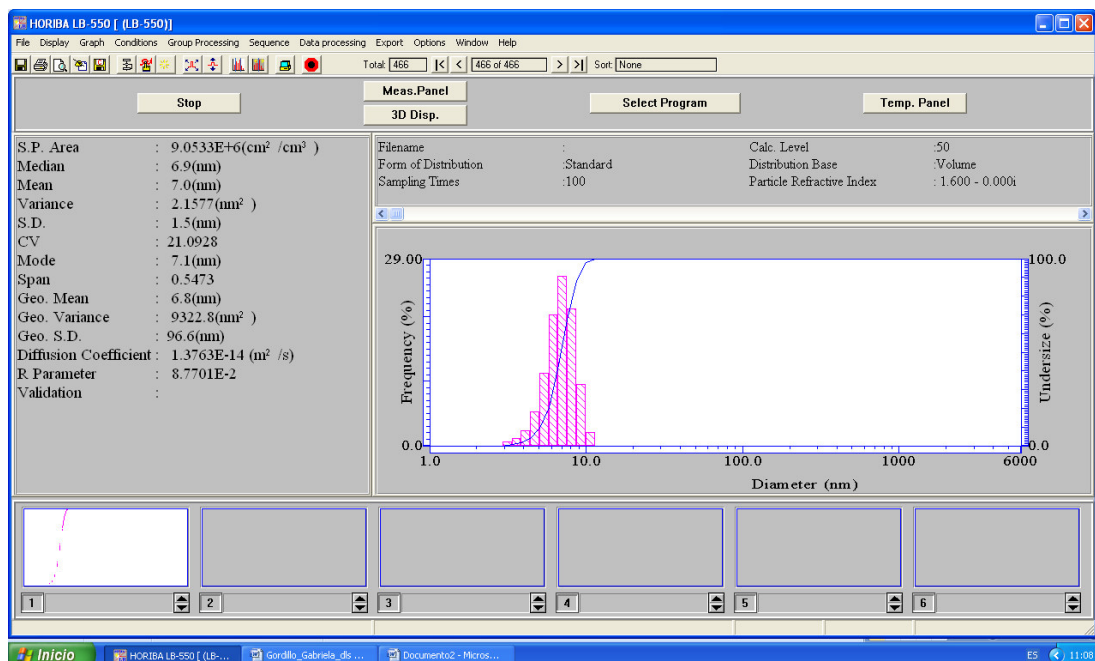
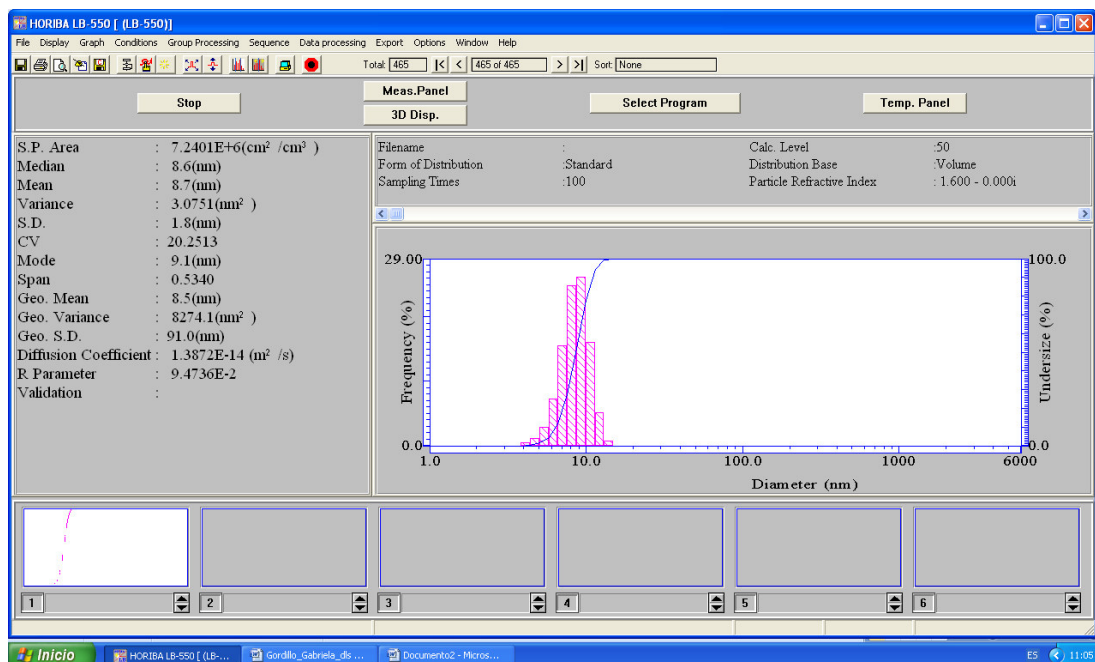
- Waybrant , K., Blowes , D., & Ptacek , C. (1998). Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1972-1979.
- Wei Y.-T, W. S.-C.-H.-M.-L. (2010). Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation degradation: a field case study. *Water Res*, 44, 131–140.
- Weinstein, M., & et al. (2013). The global sustainability transition: it is morethan changing light”,. *Sustainability transition: it is more than changing light bulbs*,, 9(1).
- White, M. (2003).
- Wiesner, M., Lowry, G., Alvarez, P., Dionysiou, D., & Biswas, P. (2006). Assessing the Risks of Manufactured Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4336-4365.
- Wilson Mick, K. K. (2002). *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*. Chapman and Hall/CRC.
- Wong, J., Lim, C., & Nolen, G. (1997). *Design of Remediation Systems*. Boca Raton, FL: ; CRC Press/Lewis Publishers.
- Yantasee , W., Warner , C., Sangvanich , T., Addleman , R., Carter , T., Wiacek , R., . . . Warner , M. (2007). Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol-functionalised superparamagnetic nanoparticles. *Environ Sci Technol*, 41, 5114-9.
- Zapata, S., Piedrahita, A., & Rojano , B. (2014). Capacidad atrapadora de radicales oxígeno(ORAC) y fenoles totales de frutas y hortalizas de Colombia . *Perspectivas en nutrición Humana*, 16(1), 25-36.

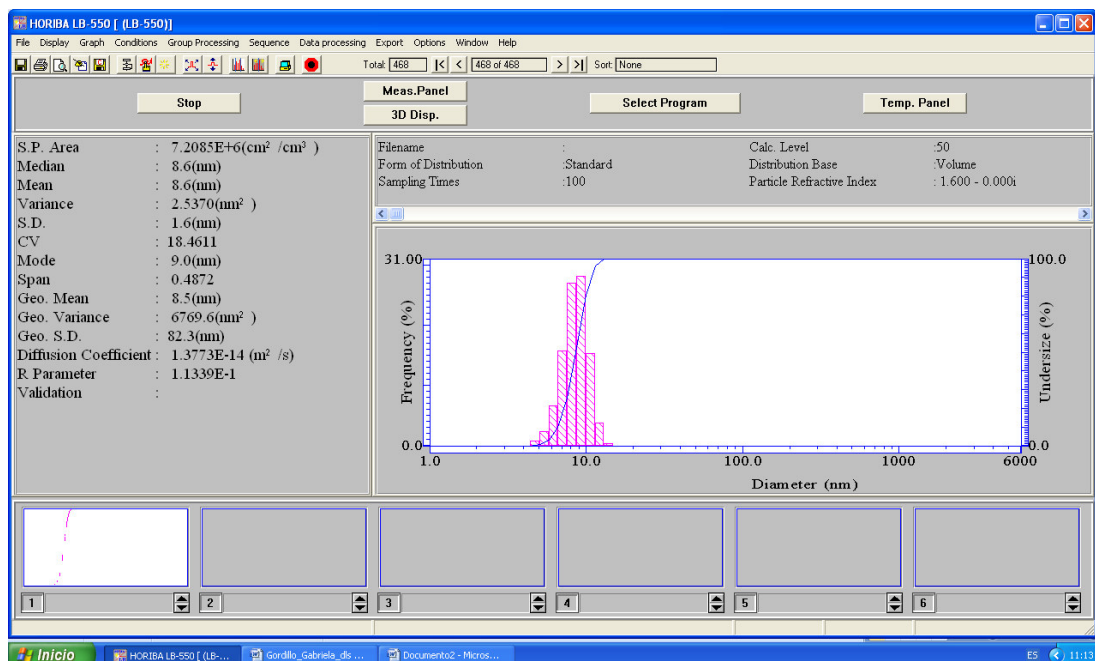
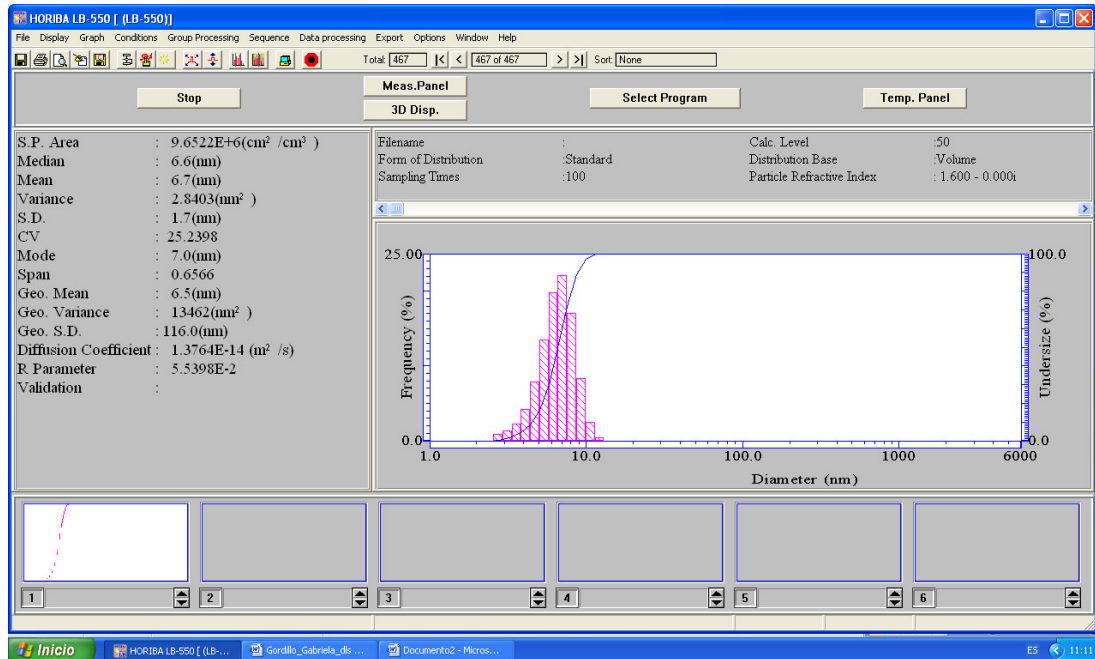
- Zazo, J., Casas, J., Mohedano, A., Gilarranz, & Rodriguez, J. (2005). Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. *Environmental Sciences & Technology*, 9295-9302.
- Zazo, J., Mohedano, A., & Rodriguez, J. (2009). Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Research*, 4063-4069.
- Zelmanov G, S. R. (2008). Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation. *Water Res*, 42, 492–498.
- Zhang, H., Penn, R., Hamers, R., & Bandfield, J. (1999). *J. PhysChem. B*.
- Zhang, W. (2003). Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: an Overview. *J. Nanopart. Res.*, 323-332.
- Zurita R, Cumbal, L., & Murgueitio, E. (2017). Degradación de hidrocarburos totales de petróleo de cadena larga (TPHs) en suelos, con la aplicación de nanopartículas de hierro cerovalente. Sangolquí, Ecuador.
- Zyakun, A., Nii-Annang, S., Franke, G., Fischer, T., Buegger, F., & Dilly, O. (2011). Microbial activity and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio as evidence of N-hexadecane and N-hexadecanoic acid biodegradation in agricultural and forest soils," *Geomicrobiology Journal*. *Geomicrobiology Journal*, 28(7), 632-647.

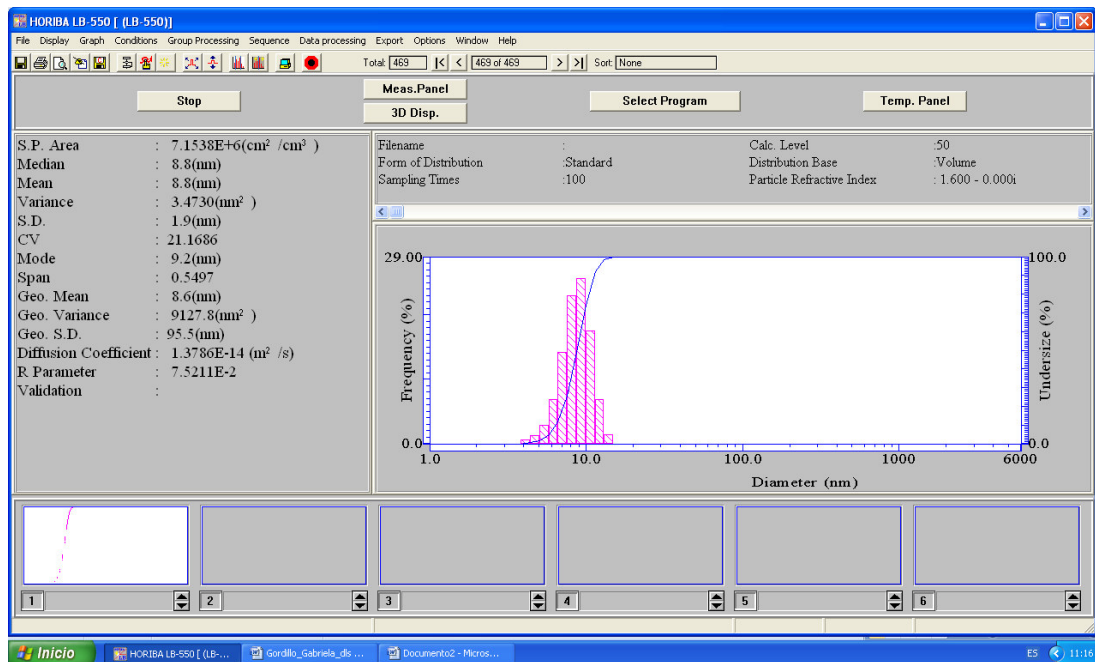
ANEXOS

Anexo 1 Reportes- DDL

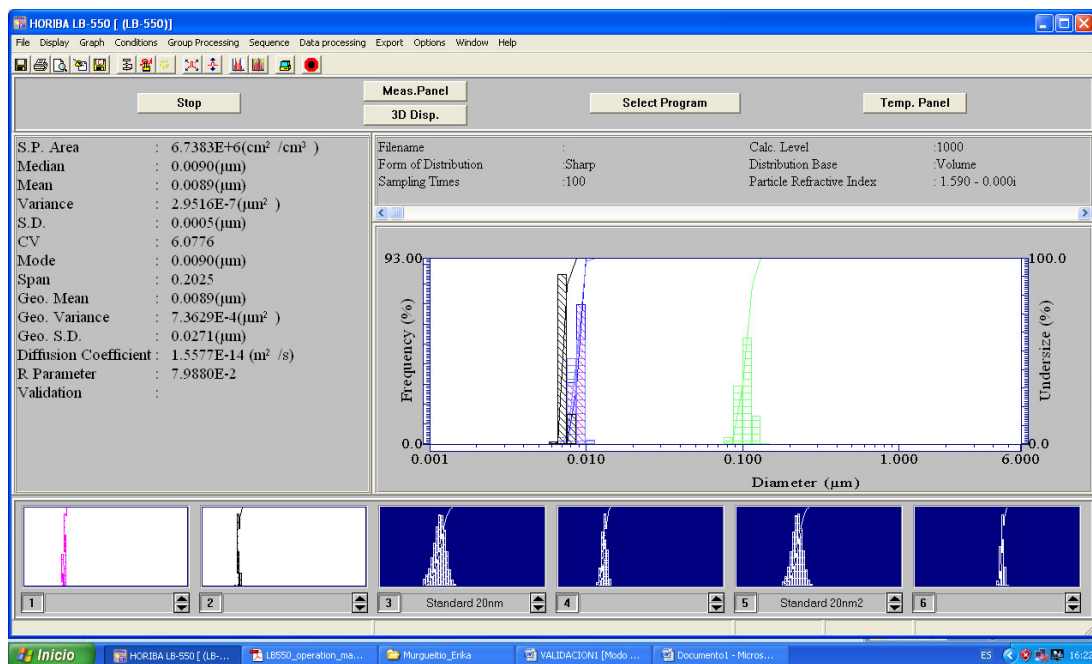
Vaccinium floribundum

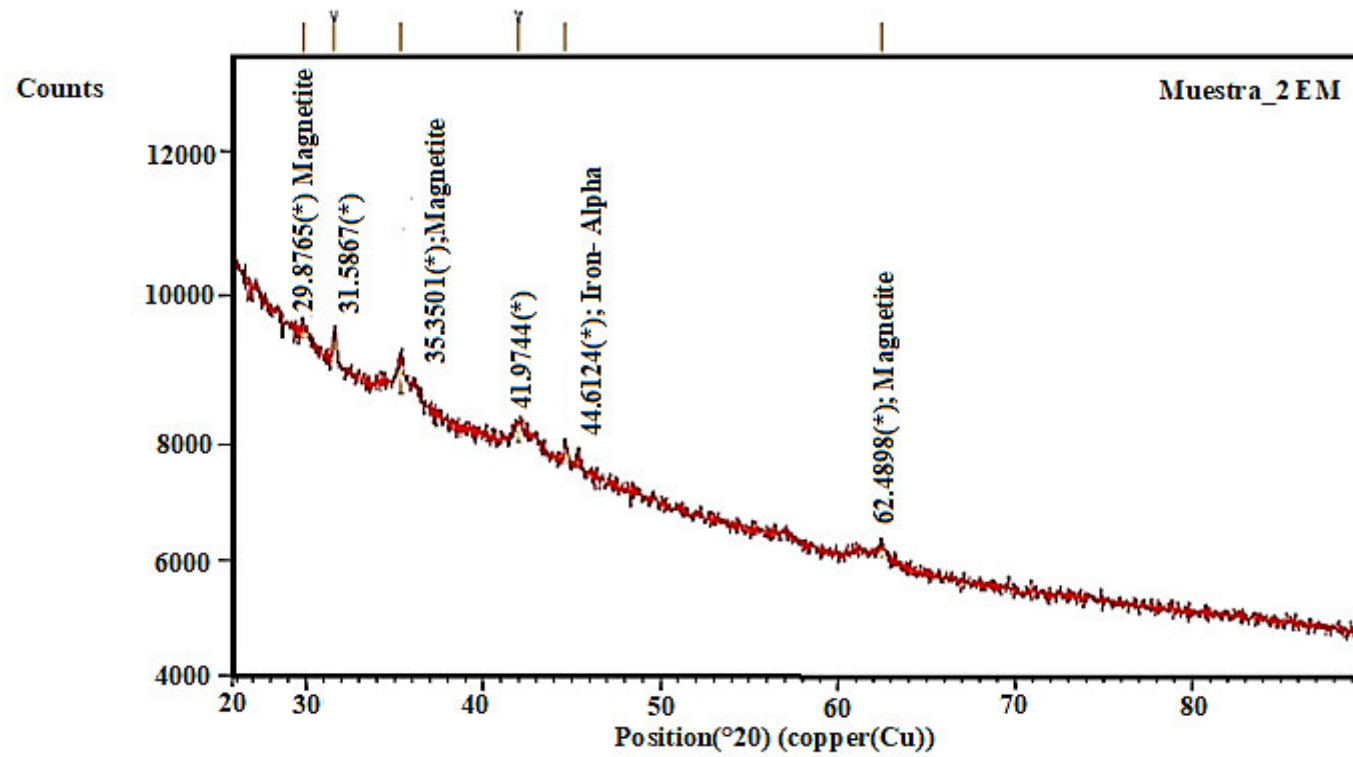






Prunus Prunus serotina



Anexo 2 Difractogramas- Difracción de Rayos X**No.1***Vaccinium floribundum*

Name and formula

Reference code:	98-018-0969
Compound name:	Iron - Alpha
Common name:	Iron - Alpha
Chemical formula:	Fe ₁

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	I m -3 m
Space group number:	229

a (Å):	2.8690
b (Å):	2.8690
c (Å):	2.8690
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm ³):	7.85
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	23.62
Z:	2.00

RIR:	11.71
------	-------

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
 User Metallic
 Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01-Aug-11
 Modification Date: 30-Dec-99
 Cross-References: ICSD:180969, ICDD:98-018-0969
 Original ICSD space group: IM3-M. Phase appearing in mechanically alloyed Fe/magnetite powders
 At 573 K: a=2.882(4)
 At 473 K: a=2.875(5)
 At 373 K: a=2.870(1). At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.
 Structure type: W
 Temperature in Kelvin: 318. Synchrotron radiation (powder). Rietveld profile refinement applied
 Structure type: W
 Recording date: 8/1/2011
 ANX formula: N
 Z: 2
 Calculated density: 7.85
 Pearson code: cI2
 Wyckoff code: a
 Publication title: Phase transformation and exchange bias effects in mechanically alloyed Fe/magnetite powders
 ICSD collection code: 180969
 Structure: W
 Chemical Name: Iron - Alpha
 Second Chemical Formula: Fe

References

Structure: Crisan, A.D.;Crisan, O., Journal of Alloys and Compounds, **509**, 6522 - 6527, (2011)

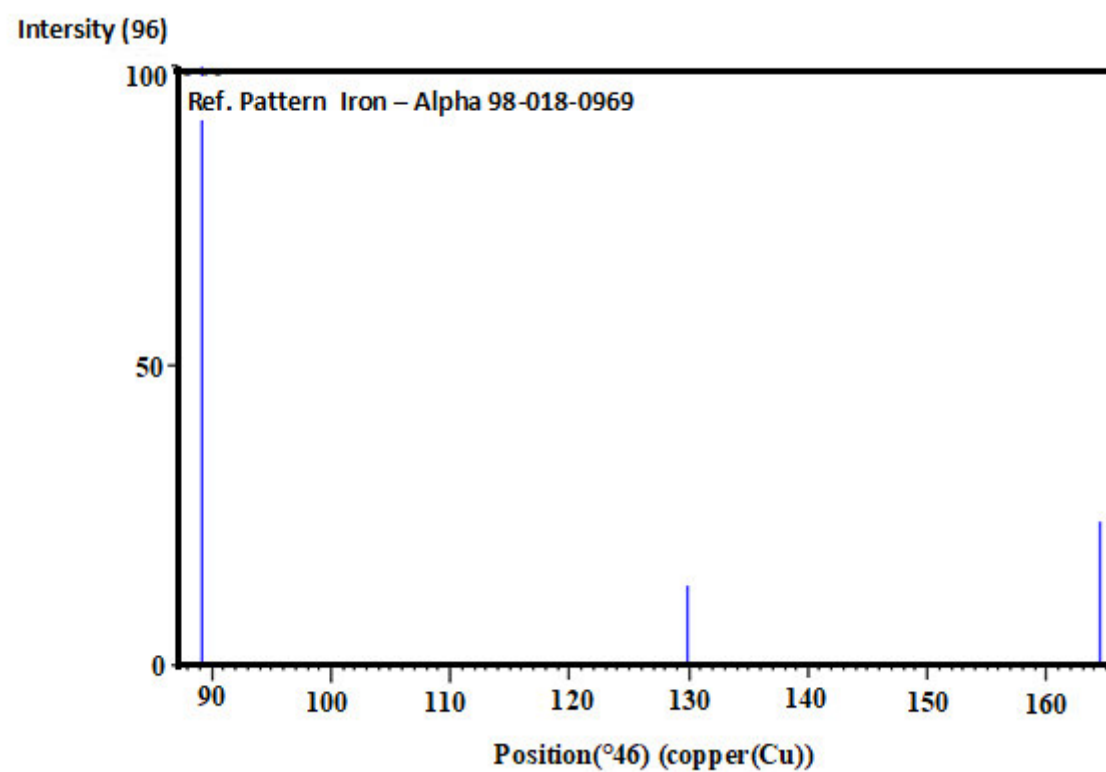
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	2.02869	44.631	100.0
2	0	0	2	1.43450	64.957	13.6
3	1	1	2	1.17126	82.244	24.3

Structure

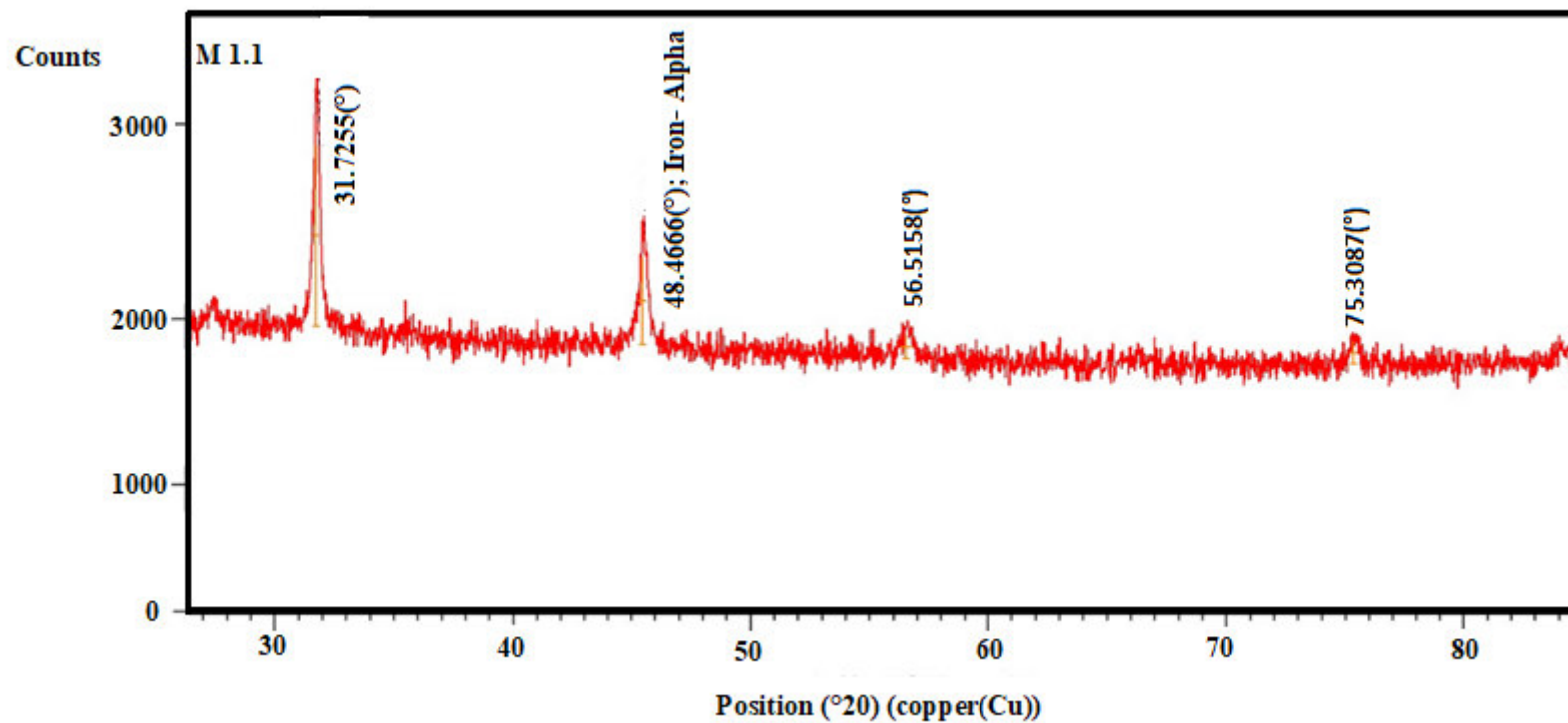
No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	FE1	Fe	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	2a

Stick Pattern



No.2

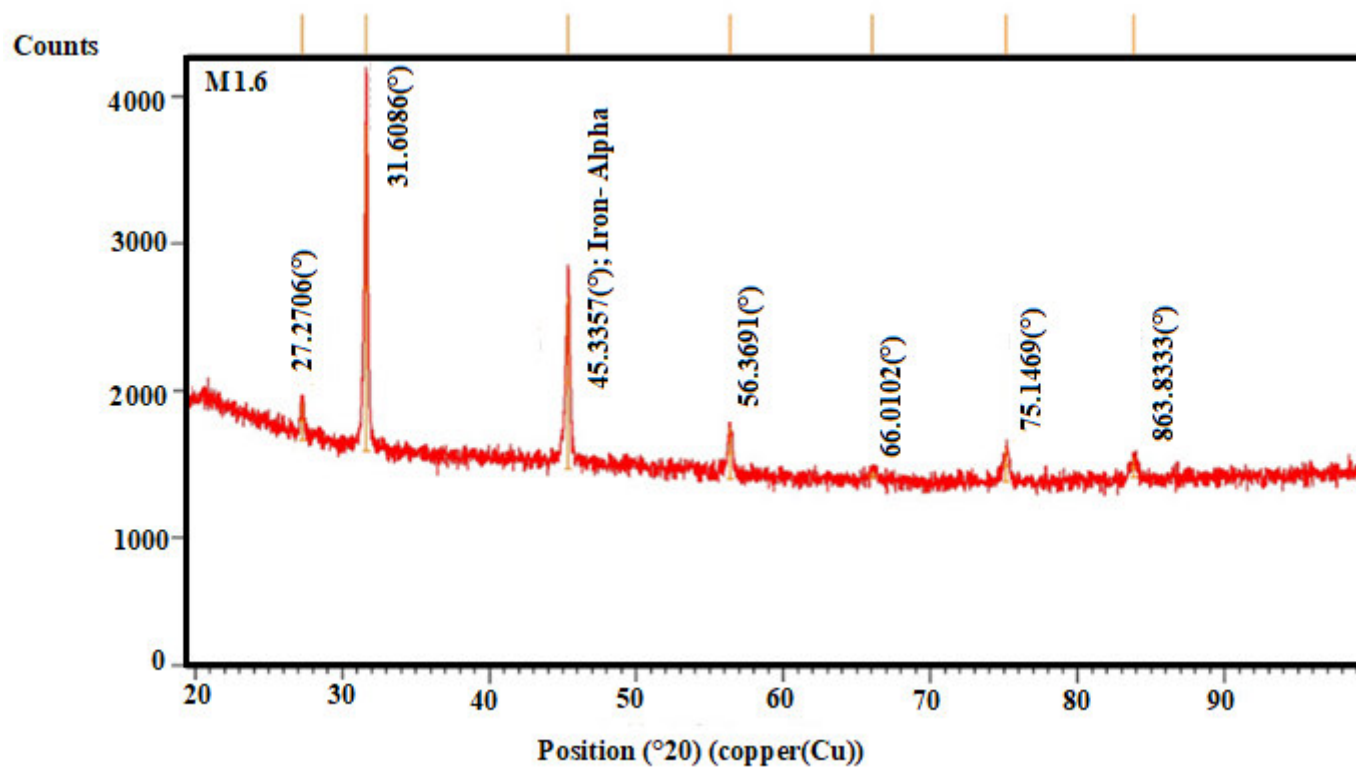
Vaccinium floribundum, (Feα 22%) Halita 78%, Relación 1:1v/v (Extracto:FeCl₃)



No.	Pos. [°2θ]	FWHM Left [°2θ]	Area [cts*°2θ]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Shape Left	Status	Integral Breadth		
	FWHM Right [°2θ]	Shape Right	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]		Crystallite Size only [Å]		Micro Strain only [%]			
1	31.7255	0.2406	318.65	2013.09	2.81817	873.28	0.925	Included	0.364888	345	0.07269
						333	0.42293				
2	45.4666	0.3313	196.94	1926.60	1.99331	413.24	0.806	Included	0.476576	298	0.16476
						235	0.42455				
3	56.5185	0.4837	70.01	1859.95	1.62695	109.00	0.616	Included	0.642287	292	0.26976
						172	0.47279				
4	75.3087	0.3445	48.65	1832.24	1.26093	111.58	0.493	Included	0.435994	739	0.14884
						303	0.20782				
No.	VisibleRef. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Quality	Scale Factor	Crystal			
			SystemDisplay Color Database ID		Subfiles						
1	True	98-015-9354	Iron - Alpha	Fe1	41	22	=	0.528	Cubic	Blue	C:\Program Files
		(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb						User Inorganic, User Metallic			
2	True	98-024-0598	Halite	Cl1 Na1	53	78	=	0.816	Cubic	Lime	C:\Program Files
		(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb						User Inorganic, User Mineral			

No.3

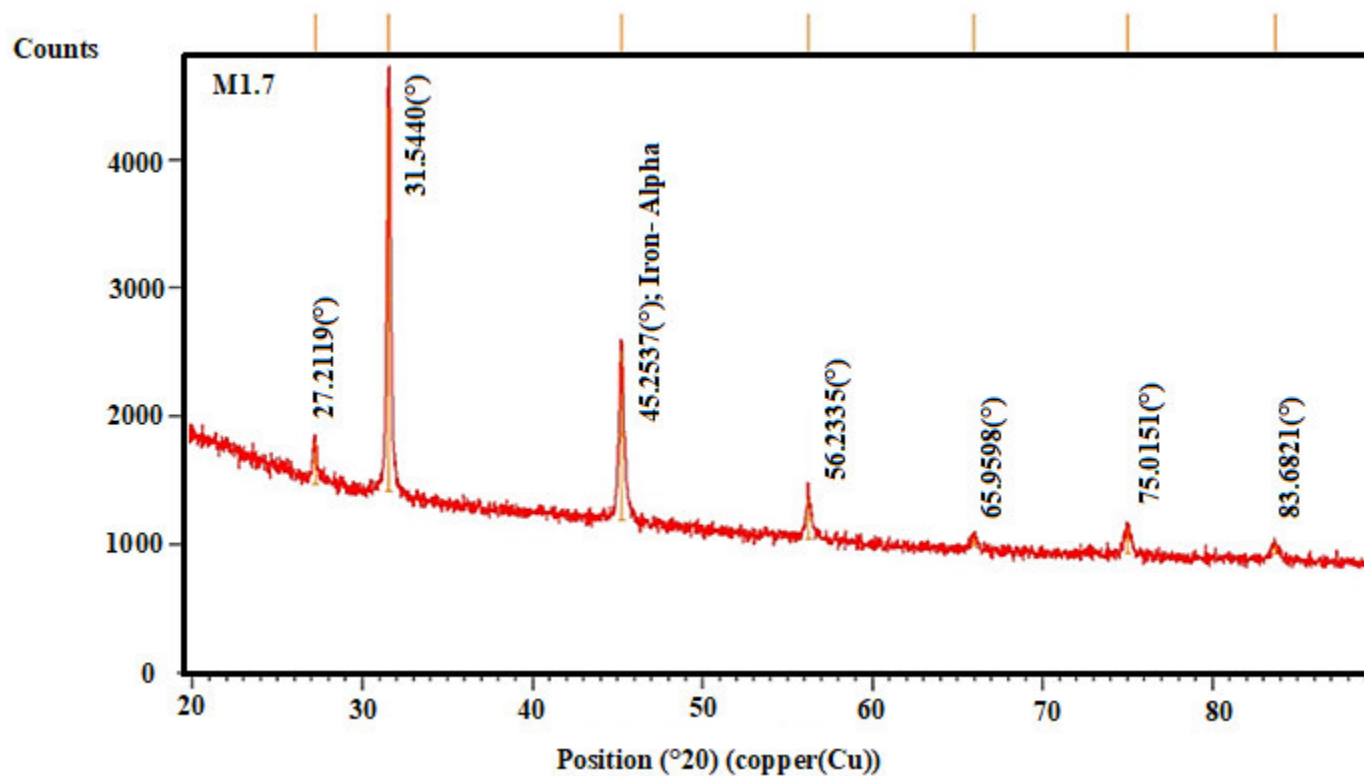
Vaccinium floribundum, (Fea 15%) Halita 85%, Relación 2:1v/v (Extracto:FeCl₃)



No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Quality	Scale Factor	Crystal
				SystemDisplay Color Database ID		Subfiles			
	1	True	98-018-3262 Iron	Fe1 42 15 =	0.359	Cubic Blue	C:\Program Files		
			(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb			User Inorganic, User Metallic			
	2	True	98-024-0599 Halite	Cl1 Na1 66 85 =	0.891	Cubic Lime	C:\Program Files		
			(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb			User Inorganic, User Mineral			

No.4

Vaccinium floribundum, (Fea 24%) Halita 76%, Relación 3:1v/v (Extracto:FeCl₃)

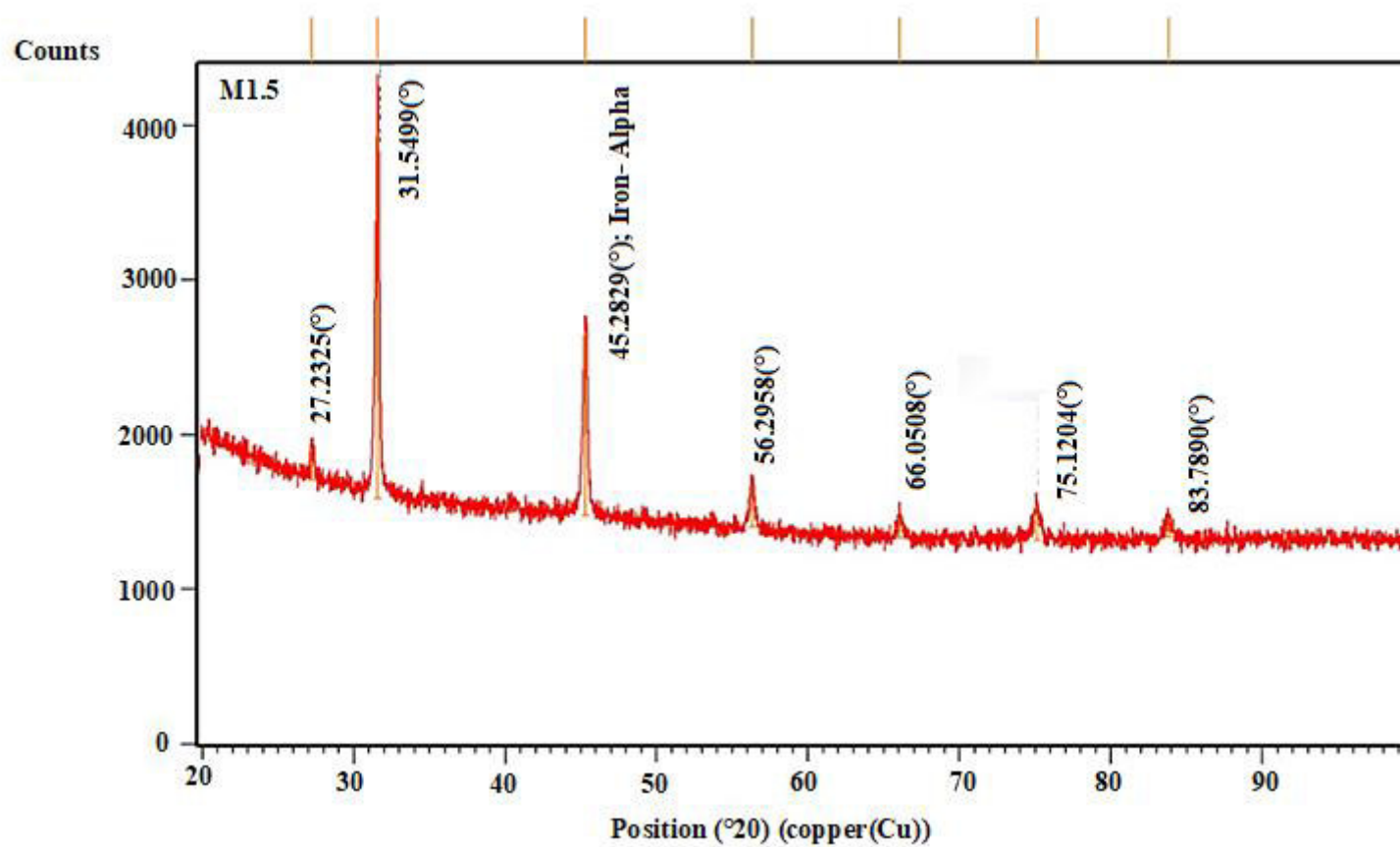


No.	Pos. [°2θ]	FWHM Left [°2θ]	Area [cts*°2θ]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Shape Left	Status	Integral Breadth [°2θ]
		FWHM Right [°2θ]	Shape Right	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]	Crystallite Size only [Å]			Micro Strain only [%]

1	27.2119	0.4015	132.20	1494.74	3.27720	333.81	0.600	Included	0.396032	-1238	0.70485		
						232	0.70493						
2	31.5440	0.4015	1209.95	1440.21	2.83631	3055.19	0.600	Included	0.396032	-1255			
					0.60407	235	0.60414						
3	45.2537	0.4015	533.75	1215.21	2.00385	1347.74	0.600	Included	0.396032	-1308			
					0.40933	245	0.40938						
4	56.2335	0.4015	127.46	1060.23	1.63587	321.84	0.600	Included	0.396032	-1345	0.31916		
						256	0.31920						
5	65.9598	0.4015	31.21	1004.95	1.41627	78.82	0.600	Included	0.396032	-1371	0.26259		
						270	0.26262						
6	75.0151	0.4015	78.18	948.59	1.26619	197.41	0.600	Included	0.396032	-1388	0.22172		
							0.22174				286		
7	83.6821	0.4015	34.22	939.70	1.15571	86.42	0.600	Included	0.396032	-1396	0.18970		
							0.18972				305		
No.	Visible	Ref. Code	Compound Name			Chemical Formula		Score	SemiQuant [%]	Quality	Scale Factor	Crystal System	Display Color
						Database ID			Subfiles				
1	True	98-042-6989	Iron	Fe1	47	24	=	0.438	Cubic	Blue		C:\Program Files	
		(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb				User Inorganic, User Metallic							
2	True	98-016-5592	Sodium Chloride			Cl1 Na1	62	76	=	0.632	Cubic	Lime	C:\Program Files
		(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb				User Inorganic							

No.5

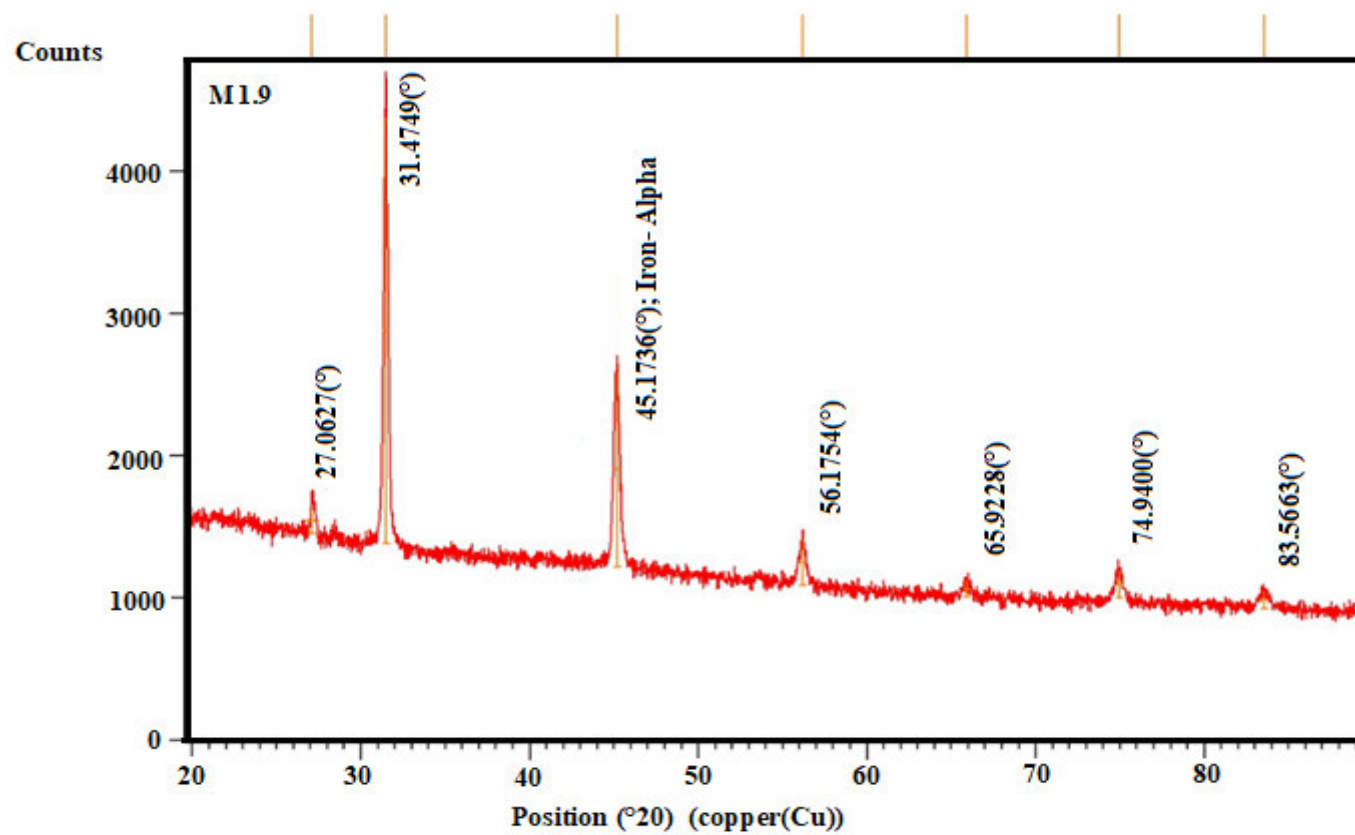
Vaccinium floribundum, (Fea 39%) Halita 61%, Relación 1:1v/v (Extracto:FeCl₃)



No.	Pos. [°2θ]	FWHM Left [°2θ]	Area [cts*°2θ]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Shape Left	Status	Integral Breadth			
		FWHM Right [°2θ]	Shape Right	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]	Crystallite Size only [Å]			Micro Strain only [%]			
1	27.2325	0.4015	85.97	1738.88	3.27477	217.07	0.600	Included	0.396032	-1238	0.70430	
						232	0.70438					
2	31.5499	0.4015	952.72	1619.07	2.83579	2405.66	0.600	Included	0.396032	-1255		
						0.60395	235	0.60402				
3	45.2829	0.4015	480.87	1506.24	2.00263	1214.21	0.600	Included	0.396032	-1308		
						0.40904	245	0.40909				
4	56.2958	0.5353	144.98	1429.95	1.63421	274.55	0.600	Included	0.528043	-1351	0.42747	
						191	0.42752					
5	66.0508	0.5353	73.38	1359.62	1.41453	138.97	0.600	Included	0.528043	-1377	0.35167	
						201	0.35171					
6	75.1204	0.4015	89.91	1338.71	1.26467	227.04	0.600	Included	0.396032	-1388	0.22129	
						286	0.22132					
7	83.7890	0.5353	66.77	1361.48	1.15451	126.45	0.600	Included	0.528043	-1401	0.25438	
						227	0.25441					
No.	VisibleRef. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Quality	Scale Factor	Crystal				
			SystemDisplay Color Database ID	Subfiles								
1	True	98-018-3262	Iron	Fe1	57	39	=	0.452	Cubic	Blue	C:\Program Files	
		(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb						User Inorganic, User Metallic				
2	True	98-006-0280	Halite	Cl1	Na1	44	61	=	0.305	Cubic	Lime	C:\Program Files
		(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb						User Inorganic, User Mineral				

No.6

Vaccinium floribundu, (Fea 18%) Halita 82%, Relación 3:1v/v (Extracto:FeCl₃)

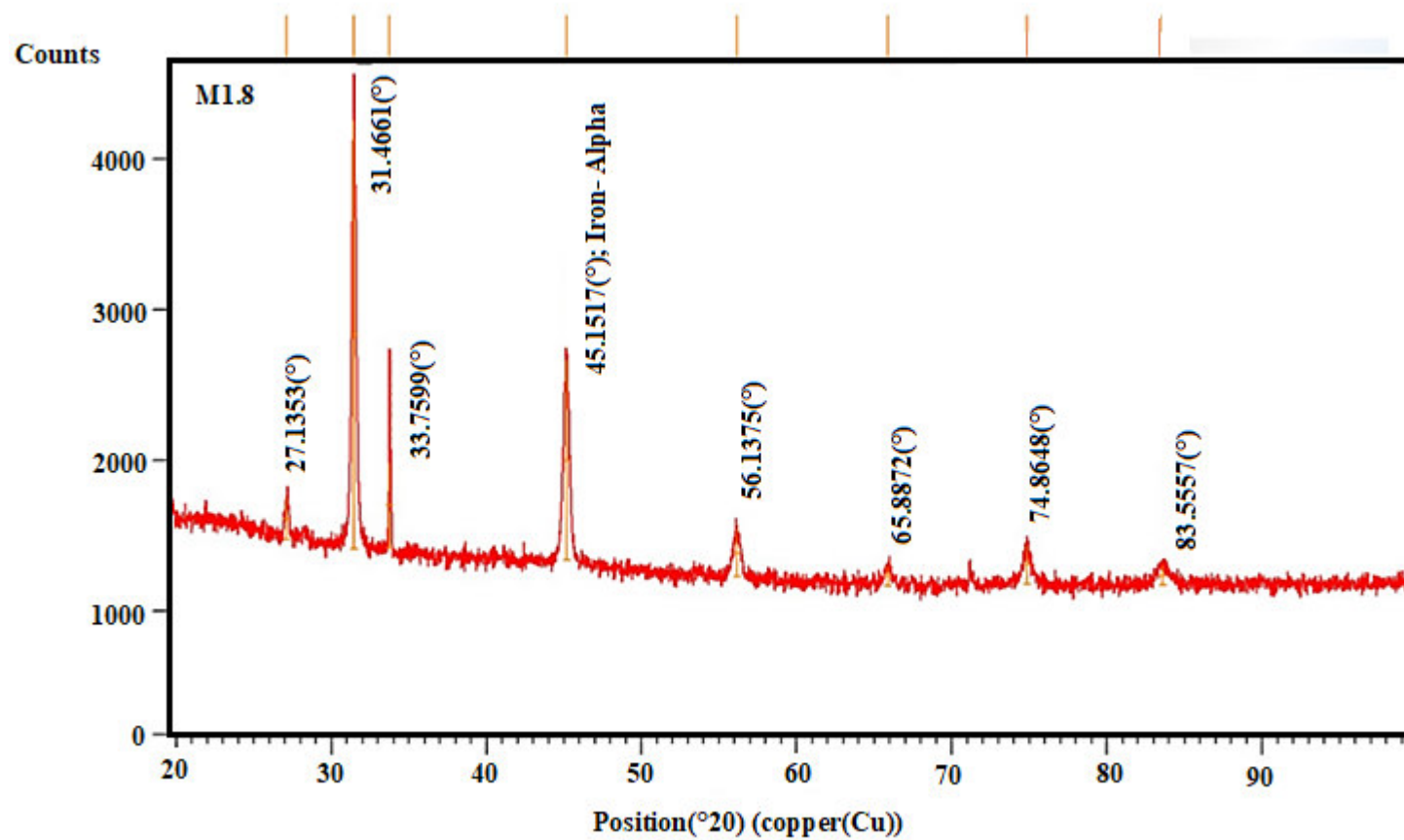


No.	Pos. [°2θ]	FWHM Left [°2θ]	Area [cts*°2θ]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Shape Left	Status	Integral Breadth		
	[°2θ]	FWHM Right [°2θ]	Shape Right	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]	Crystallite Size only [Å]	Micro Strain only [%]				
1	27.0627	0.8029	137.72	1479.34	3.29492	173.87	0.600	Included	0.792064	-1254	1.43152
					115	1.43168					
2	31.4749	0.4015	1210.52	1408.99	2.84238	3056.62	0.600	Included	0.396032		-
				1255	0.60547	235	0.60553				
3	45.1736	0.4015	554.62	1238.47	2.00722	1400.45	0.600	Included	0.396032		-1308
					0.41014	245	0.41019				
4	56.1754	0.4015	130.63	1106.55	1.63742	329.85	0.600	Included	0.396032	-1345	0.31955
					256	0.31959					
5	65.9228	0.5353	60.80	1024.22	1.41697	115.14	0.600	Included	0.528043	-1377	0.35254
					201	0.35258					
6	74.9400	0.5353	105.73	1017.80	1.26727	200.23	0.600	Included	0.528043	-1394	0.29803
					213	0.29807					

7	83.5663	0.6691	81.37	942.52	1.15702	123.28	0.600	Included	0.660053	-1407	0.32034	181
0.32038												
No.	VisibleRef. Code	Compound Name	Chemical Formula			Score	SemiQuant [%]		Quality	Scale Factor	Crystal	
SystemDisplay Color Database ID Subfiles												
1	True	98-042-6989	Iron	Fe1	63	18	=	0.392	Cubic	Blue	C:\Program Files	
(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb								User Inorganic, User Metallic				
2	True	98-005-2233	Halite	Cl1 Na1	65	82	=	0.839	Cubic	Lime	C:\Program Files	
(x86)\PANalytical\Databases\ICSD\PANICSD.hsrdb								User Inorganic, User Mineral				

No.7

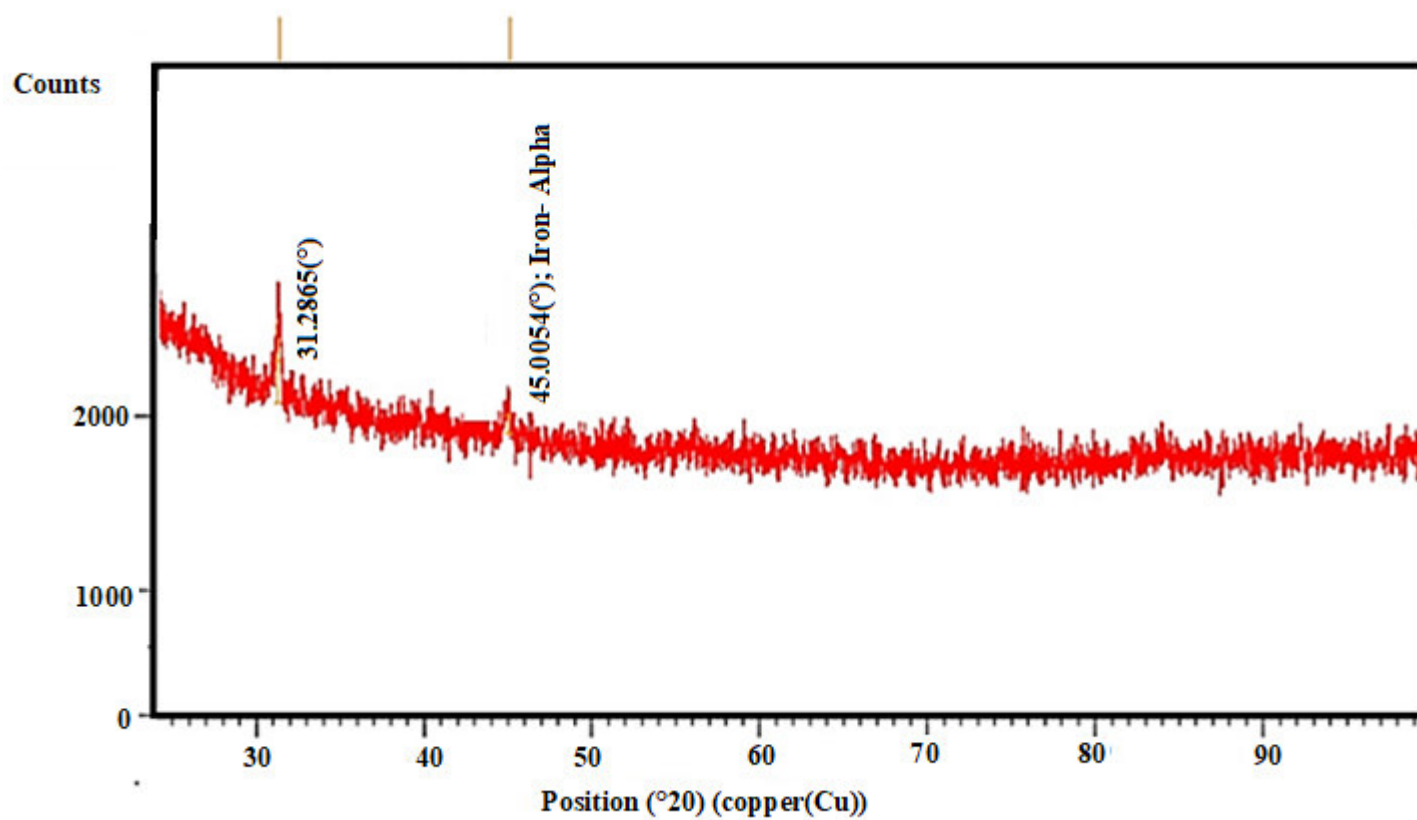
Vaccinium floribundum, (Fea 7.9%) Halita 34%, Relación 3:1v/v (Extracto:FeCl₃)



No.	Pos. [°2 θ]	FWHM Left [°2 θ]	Area [cts*°2 θ]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Shape Left	Status	Integral Breadth
		FWHM Right [°2 θ]	Shape Right	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]	Crystallite Size only [Å]			Micro Strain only [%]
1	27.1353	0.4015	110.92	1504.09	3.28627	280.09 0.600	Included	0.396032	-1238 0.70692
					232 0.70700				
2	31.4661	0.4015	1150.32	1437.72	2.84315	2904.63 0.600	Included	0.396032	-
				1255 0.60565	235 0.60571				
3	33.7569	0.4015	228.71	1443.49	2.65527	577.51 0.600	Included	0.396032	-1264 0.56234
					236 0.56241				
4	45.1517	0.4015	539.15	1363.19	2.00814	1361.38 0.600	Included	0.396032	-1308
					0.41036 245 0.41041				
5	56.1375	0.4684	143.70	1254.29	1.63844	311.02 0.600	Included	0.462037	-1348 0.37443
					219 0.37447				
6	65.8872	0.4015	54.11	1186.41	1.41765	136.62 0.600	Included	0.396032	-1371 0.26295
					270 0.26298				
7	74.8648	0.4684	123.78	1197.99	1.26835	267.91 0.600	Included	0.462037	-1391 0.26045
					243 0.26047				
8	83.5557	0.6691	88.49	1195.84	1.15714	134.07 0.600	Included	0.660053	-1407 0.32040
					181 0.32044				
No.	VisibleRef. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	SemiQuant [%]	Quality	Scale Factor	Crystal	
			SystemDisplay Color Database ID		Subfiles				

No.8

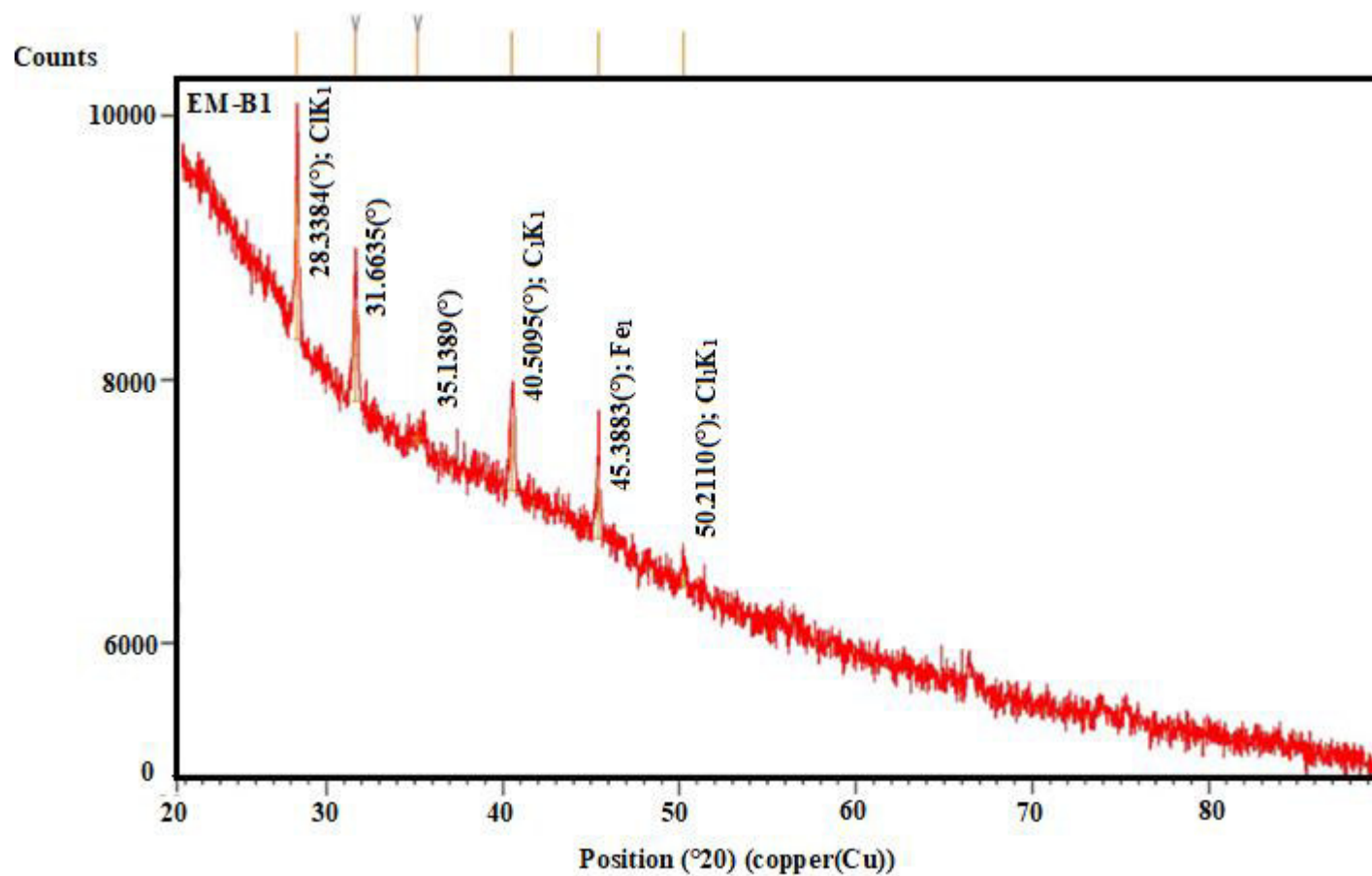
Vaccinium floribundum, (Fea 26%), Relación 2:1v/v (Extracto:FeCl₃)



No.	Pos. [°2 θ]	FWHM Left [°2 θ]	Area [cts*°2 θ]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Shape Left	Status	Integral Breadth
		FWHM Right [°2 θ]	Shape Right	Crystallite Size [Å]	Micro Strain [%]	Crystallite Size only [Å]	Micro Strain only [%]		
1	31.2868	0.4015	114.57	2081.73	2.85904	289.29	0.600	Included	0.396032
						235	0.60936		-1254 0.60930
2	45.0054	0.5353	59.98	1980.99	2.01433	113.60	0.600	Included	0.528043
						182	0.55228		-1313 0.55222

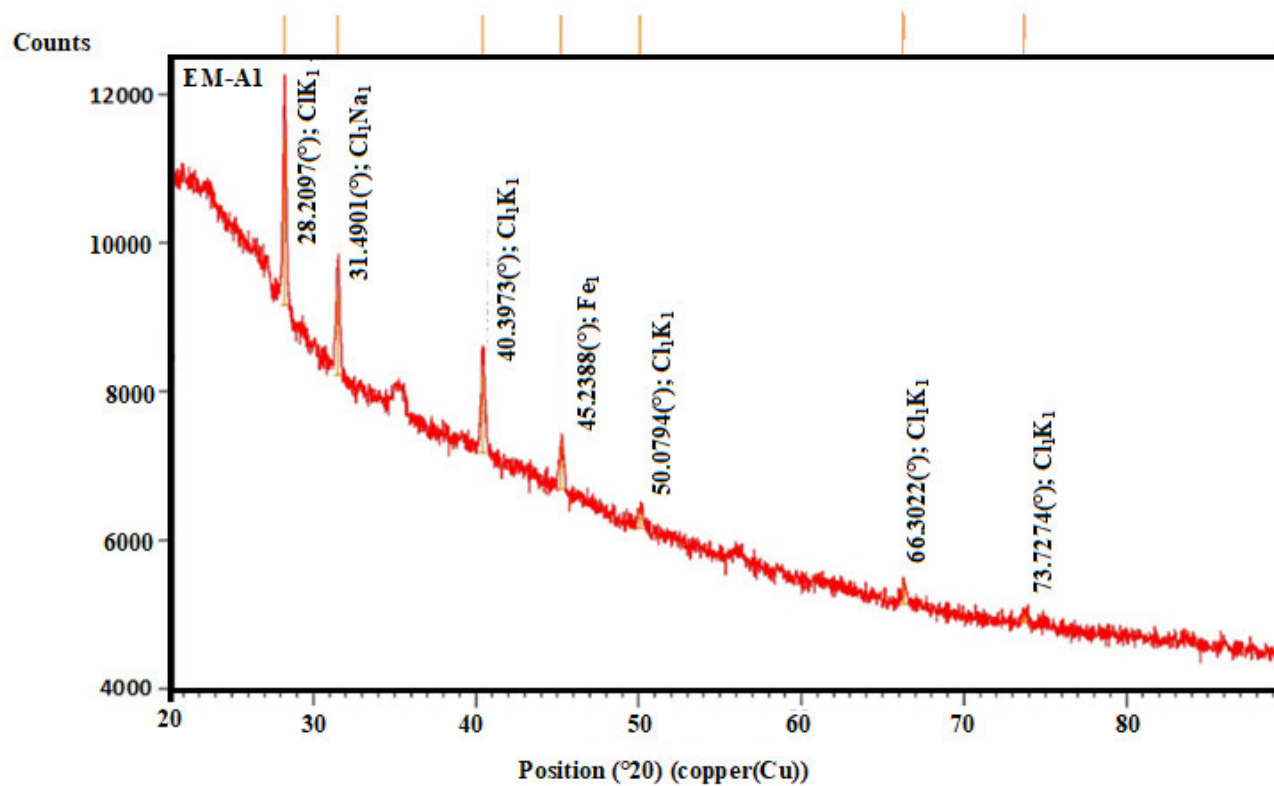
No.9

Prunus serotina, (Fe 12%) Halita 69%, Silvina 19% Relación 10:1v/v (Extracto:FeCl₃)



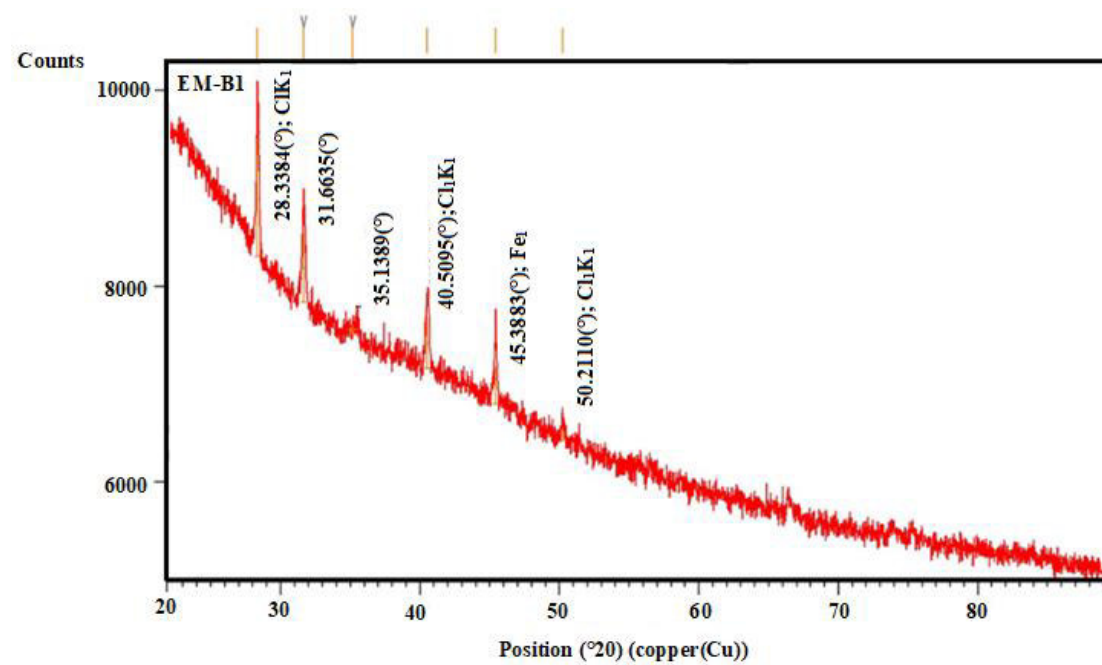
No.10

Prunus serotina, (Fe 10%), Halita 78%, Relación 10:1v/v (Extracto:FeCl₃)



No.11

Prunus serotina , (Fe 10 %), Silvina 90%, Relación 10:1v/v (Extracto:FeCl₃)



Anexo 3 Caracterizacion de Crudo Sacha Central

Tabla 1. Concentración de BTEX SACHA CENTRAL. (Connor, 2005)

	CAS#	Sacha Central mg/Kg
PIANO (EPA 8260 MODIFICADO)		
Benceno	71-43-2	560
Tolueno	108-88-3	1800
etilbenceno	100-41-4	760
Xilenos	106-42-3/108-38-3/95-47-6	3300

Tabla 2. Concentración de PAH SACHA CENTRAL. (Connor, 2005)

PAH (EPA 8270C modificado)	Numero de anillos aromáticos	CAS#	Sacha Central (mg/kg)
Naftaleno	2	91-20-3	360

Acenaftileno	3	208-96-8	3,5
Acenafteno	3	83-32-9	12
Fluoreno	3	86-73-7	40
Antraceno	3	120-12-7	0,98
Fenantreno	3	85-01-8	140
Fluoranteno	4	206-44-0	2
Pireno	4	129-00-0	6,2
Benzo[a]antraceno	4	56-55-3	0,45
Criseno	4	218-01-9	22
Benzo[b]fluoranteno	5	205-99-2	2,8
Benzo[k]fluoranteno	5	207-08-9	0,21
Benzo[a]pireno	5	198-55-0	1,7
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	193-39-5	0,055
Dibenzo[a,h]antraceno	5	53-70-3	0,61
Benzo[g,h,i]perileno	6	191-24-2	2,2

Tabla 3: Composición SARA Normalizada de la Fracción Residual de los Crudos Evaporados. **Análisis de Saturatos, Aromáticos, Resinas (NSO) y Asfaltenos (SARA)** (Connor, 2005)

	Sacha Central
SATURADOS (wt%)	39,14
AROMATICOS (wt%)	43,51
NSO (wt%)	8,14
ASFALTENOS(wt%)	9,21

Anexo 4 Caracterización del suelo. Informes de Resultados Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos de Materiales Politécnica Nacional



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL LABORATORIO DE MECÁNICA DE SUELOS Y ENSAYOS DE MATERIALES

CLASIFICACIÓN DE SUELOS

INF No. 17 - 0091

Quito, 23 de febrero de 2016

Hoja 01 de 01

SOLICITA: RAFAEL ZURITA

Atención: Rafael Zurita

Dirección: Sangolquí

PROYECTO: DEGRADACIÓN DE PETROLEO

CONTRATISTA: ***

FISCALIZADOR: ***

MUESTRA: ARENA DE RÍO

UBICACIÓN: JOYA DE LOS SACHAS

PROFUNDIDAD: ***

NORMA ASTM D2487-11

GRANULOMETRÍA					
NORMA: ASTM D 421		ASTM D 422		PESO INICIAL: 152.60	
TAMIZ No.	ABERTURA TAMIZ (mm)	PESO RETENIDO (gr)	PORCENTAJE RETENIDO (%)	PORCENTAJE ACUMULADO (%)	PORCENTAJE PASANTE (%)
No. 4	4.750	0.00	0.0	0.0	100.0
No. 10	2.000	3.21	2.2	2.2	97.8
No. 20	0.850	13.80	9.4	11.6	88.5
No. 40	0.425	35.29	23.9	35.5	64.5
No. 200	0.075	87.33	59.2	94.7	5.3
PASA 200		7.84	5.3	100.0	0.0
TOTAL		147.47			
LÍMITE LÍQUIDO					
NORMA: ASTM D 4318-10					
CAPSULA No.	No. GOLPES	PESO HÚMEDO (gr)	PESO SECO (gr)	PESO CAPSULA (gr)	% HUMEDAD
***	***	***	***	***	***
***	***	***	***	***	***
***	***	***	***	***	***
LÍMITE PLÁSTICO					
NORMA: ASTM D 4318-10					
PRUEBA No.	CAPSULA No.	PESO HÚMEDO (gr)	PESO SECO (gr)	PESO CAPSULA (gr)	LÍMITE PLÁSTICO (%)
1	***	***	***	***	***
2	***	***	***	***	***
CONTENIDO DE HUMEDAD					
NORMA: INEN 690 ASTM D 2216-10					
PRUEBA No.	CAPSULA No.	PESO HÚMEDO (gr)	PESO SECO (gr)	PESO CAPSULA (gr)	HUMEDAD NATURAL (%)
1	L2	73.41	71.17	9.37	3.62
2	MG22	71.27	69.29	9.98	3.34
RESUMEN DE RESULTADOS					
W =	3	%	LP =	NP	%
LL =	NP	%	IP =	NP	%
CLASIFICACIÓN SUCS:		SP-SM Arena mal graduada con limo.			

Ing. Mercedes Villacis
JEFE DE LABORATORIO

CLA017-005





ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

LABORATORIO DE MECÁNICA DE SUELOS Y ENSAYOS DE MATERIALES

CONTENIDO ORGÁNICO

INF. No. 17 - 0086
Hoja 01 de 01

Quito, 20 de febrero de 2017

SOLICITA: RAFAEL ZURITA
Atención: Rafael Zurita
Dirección: Sangolqui
PROYECTO: DEGRADACIÓN DE PETROLEO
CONTRATISTA: ***
FISCALIZADOR: ***
MUESTRA: ARENA DE RIO/JOYA DE LOS SACHAS
NORMA: ASTM C 40 - 11

ENSAYO CONTENIDO ORGÁNICO													
	<p>Escala Gardner</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="text-align: center;">0</td><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">1</td><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">2</td><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">3</td><td style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">4</td><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td></tr> <tr><td style="text-align: center;">5</td><td style="text-align: center;"><input type="checkbox"/></td></tr> </table>	0	<input type="checkbox"/>	1	<input type="checkbox"/>	2	<input type="checkbox"/>	3	<input checked="" type="checkbox"/>	4	<input type="checkbox"/>	5	<input type="checkbox"/>
0	<input type="checkbox"/>												
1	<input type="checkbox"/>												
2	<input type="checkbox"/>												
3	<input checked="" type="checkbox"/>												
4	<input type="checkbox"/>												
5	<input type="checkbox"/>												


 Ing. Mercedes Villacís
 JEFE DE LABORATORIO





ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

LABORATORIO DE MECÁNICA DE SUELOS Y ENSAYOS DE MATERIALES

PESO ESPECÍFICO Y ABSORCIÓN

INF. No. 17 - 0087

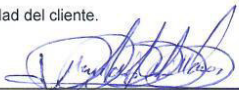
Quito, 20 de febrero de 2017

Hoja 01 de 01

SOLICITA: RAFAEL ZURITA
Atención: Rafael Zurita
Dirección: Sangolquí
PROYECTO: DEGRADACIÓN DE PETROLEO
CONTRATISTA: ***
FISCALIZADOR: ***
MUESTRA: ARENA DE RÍO
FECHA DE MUESTREO: ***
MINA: JOYA DE LOS SACHAS
NORMAS: ASTM C128 - 15

ENSAYO DE PESO ESPECÍFICO		
PESO ESPECÍFICO	2,568	gr/cm ³
PESO ESPECÍFICO S.S.S	2,668	gr/cm ³
PESO ESPECÍFICO APARENTE	2,854	gr/cm ³
ABSORCIÓN DE AGUA	3,90	%

Observación: La procedencia es responsabilidad del cliente.


Ing. Mercedes Villacís
JEFE DEL LABORATORIO



Anexo 5 Cromatogramas

Laboratorio de Medio Ambiente

Primer ensayo

Muestra 1. Concentración inicial

Page 1 of 1

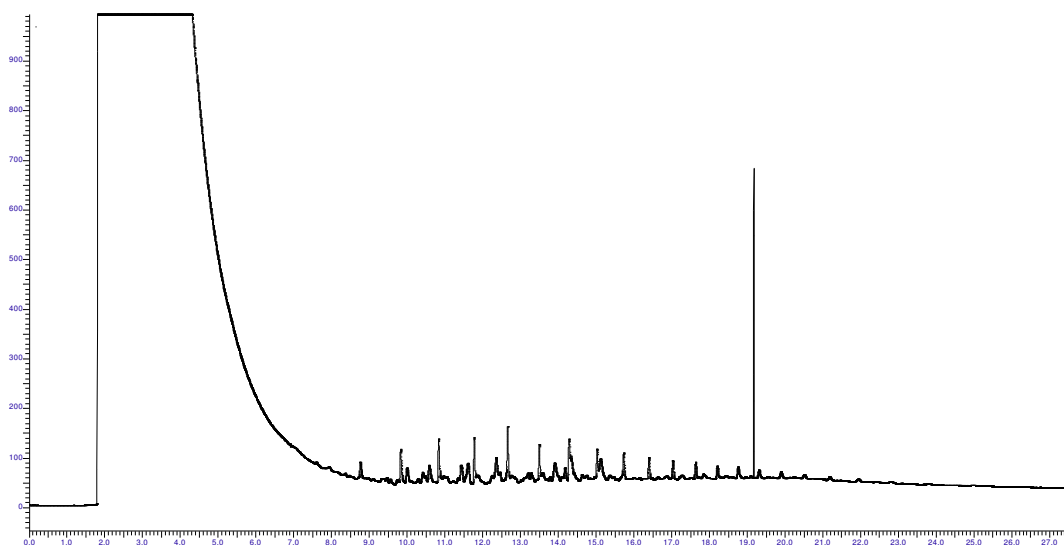
Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 9:36:12
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 09/12/2016 12:11:39
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2016 12 9 blanco.rst
Sequence File : E:\2016\2016 12 9 blanco.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	6076706,02	2,0656	8288,7576
		6076706,02		8288,7576



Muestra 1. Concentración final

Page 1 of 1

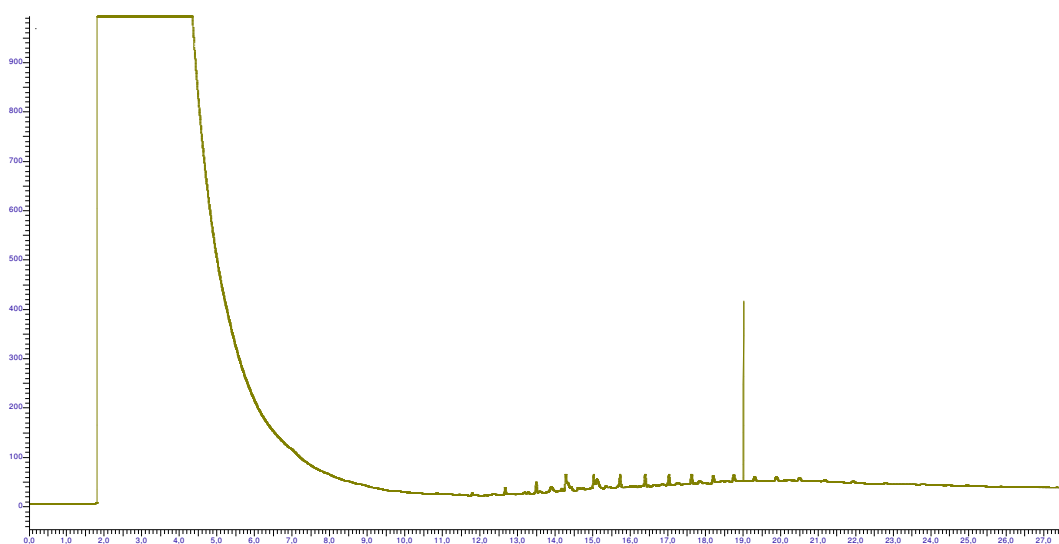
Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 9:45:55
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 09/12/2016 12:49:00
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2016 12 9 seccion 1.rst
 Sequence File : E:\2016\2016 12 9 seccion 1.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
 METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
 COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	1728973,95	1,7966	2215,2878
		1728973,95		2215,2878



Muestra 2. Concentración inicial

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 10:01:21
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 09/01/2017 11:18:35
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 09 01 blanco.rst
Sequence File : E:\2016\2017 09 01 blnaco.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

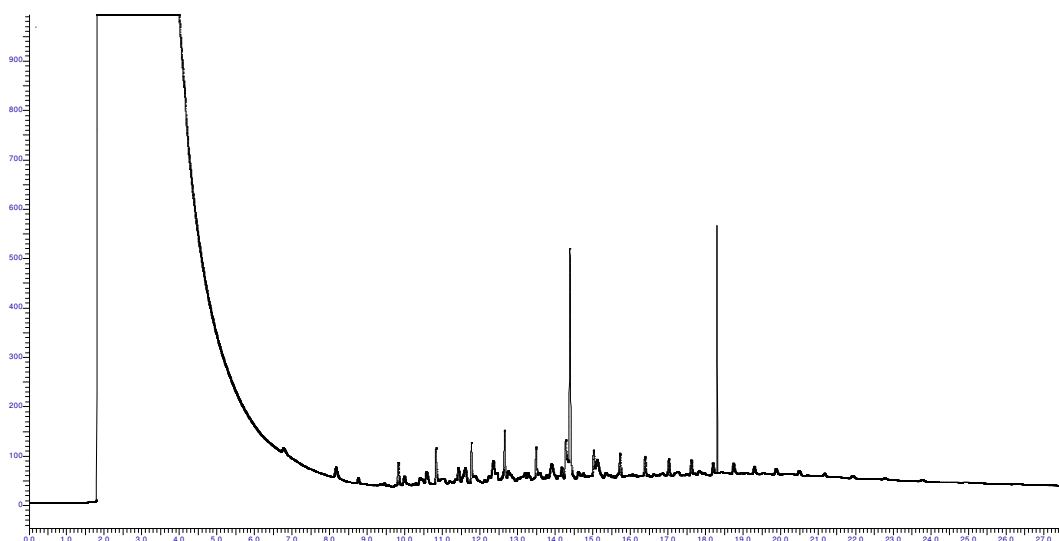
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	6315094,05	2,4808	8621,7686
		6315094,05		8621,7686

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 2. Concentración final

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 10:03:39
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 09/01/2017 12:50:32
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 09 01 seccion 3.rst
Sequence File : E:\2016\2017 09 01 seccion 3.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

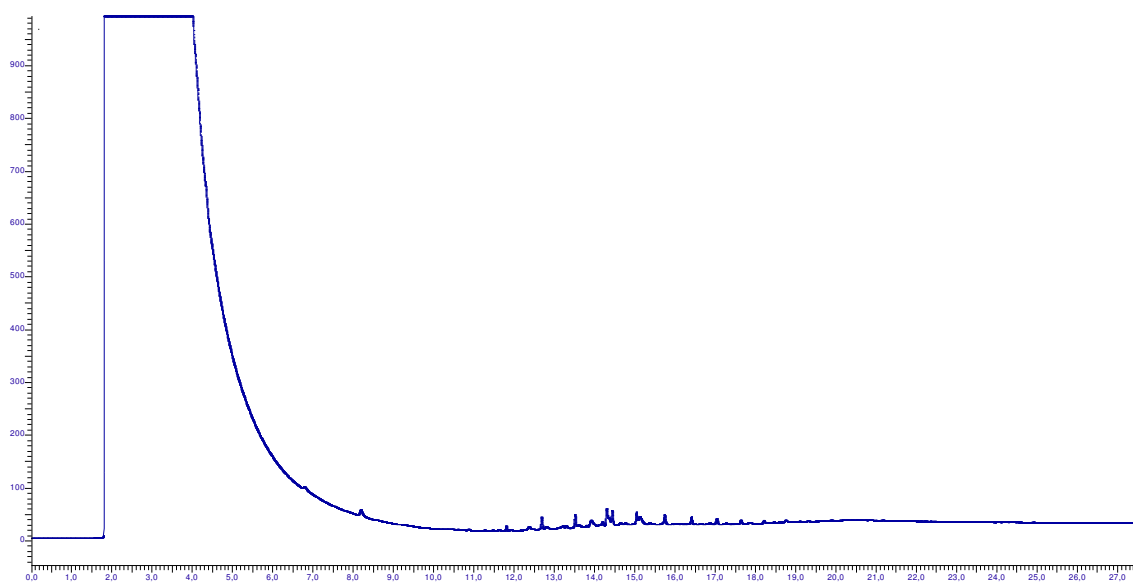
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	1156924,77	2,1976	1416,1761
		1156924,77		1416,1761

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÀN
ANALISTA



Segundo Ensayo

Muestra 1. Concentración inicial

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 10:07:05
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 20/01/2017 11:03:42
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 01 20 B3.rst
Sequence File : E:\2016\2017 01 20 B3.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

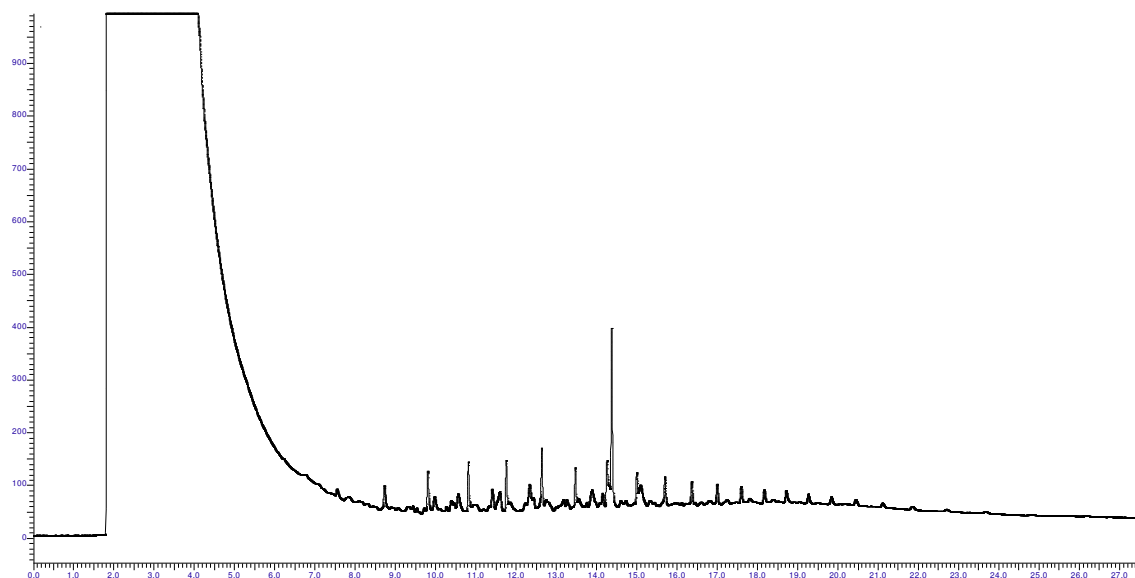
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	7360597,53	2,9060	10082,2620
		7360597,53		10082,2620

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 1. Concentración final

Result File : E:\2016\2017 01 19 R1 S2.rst
Sequence File : E:\2016\2017 01 19 R1 S1.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

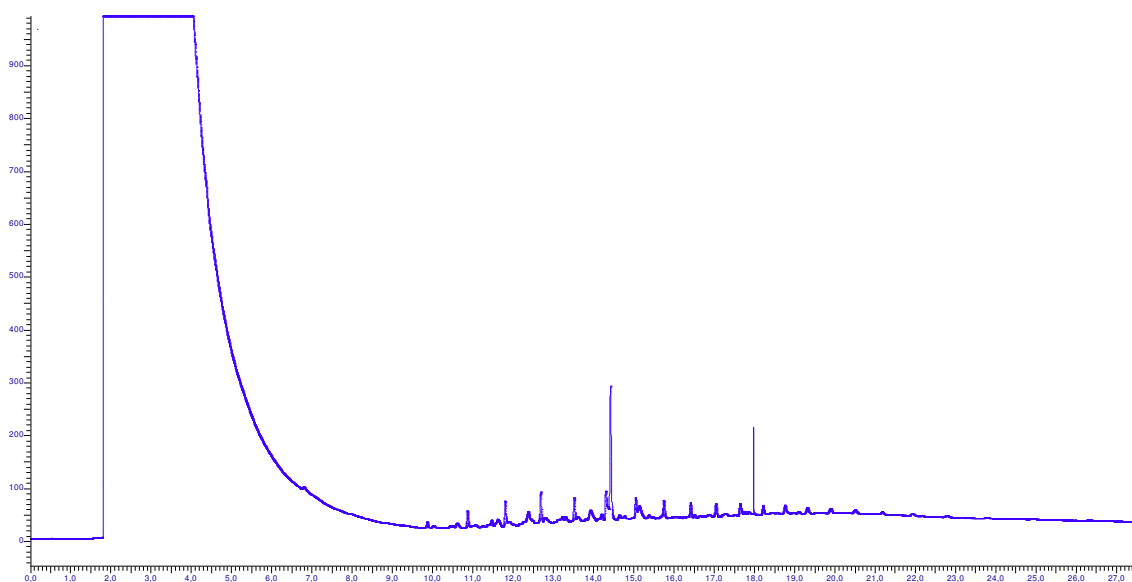
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	3457994,22	2,5664	4630,6051
		3457994,22		4630,6051

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÀN
ANALISTA



Muestra 2. Concentración inicial

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 10:24:20
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 20/01/2017 14:57:56
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 01 20 B2.rst
Sequence File : E:\2016\2017 01 20 B2.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

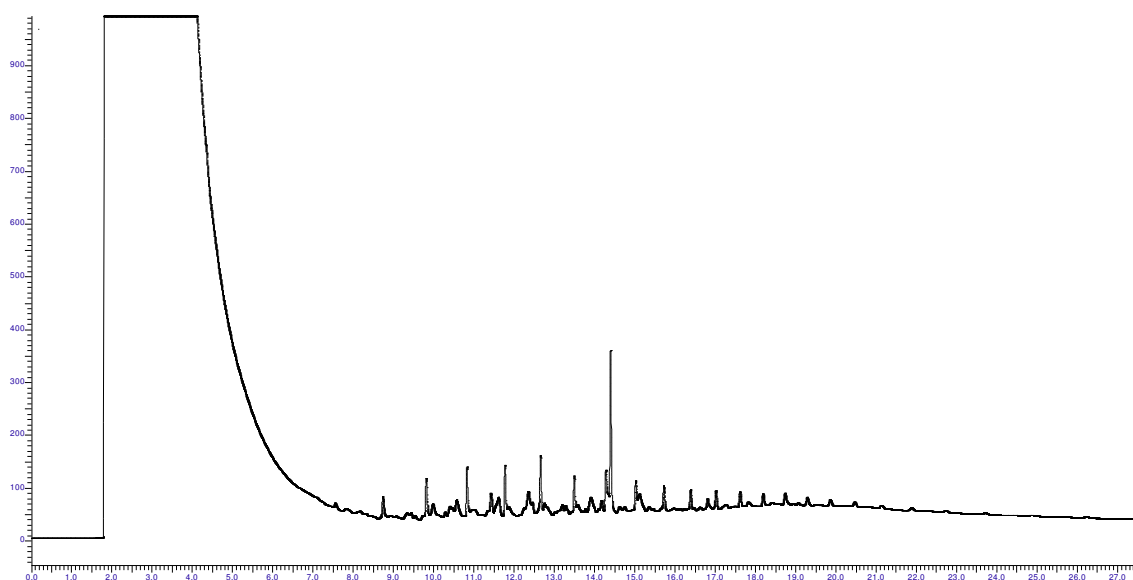
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	8097683,06	4,0854	11111,9176
		8097683,06		11111,9176

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 2. Concentración final

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 10:57:05
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 23/01/2017 14:55:36
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 01 23 R3 S2.rst
Sequence File : E:\2016\2017 01 23 R3 S2.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

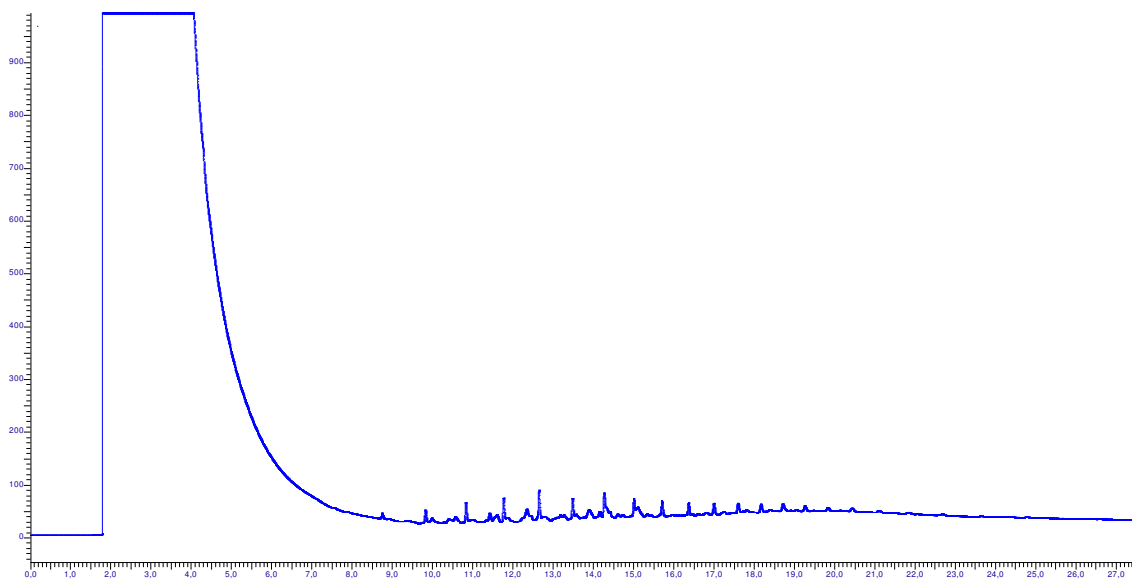
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	2717694,89	2,6639	3596,4600
		2717694,89		3596,4600

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Tercer ensayo

Muestra 1. Concentración inicial

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 11:44:00
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 06/02/2017 10:49:17
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 02 06 B3.rst
Sequence File : E:\2016\2017 02 06 B3.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

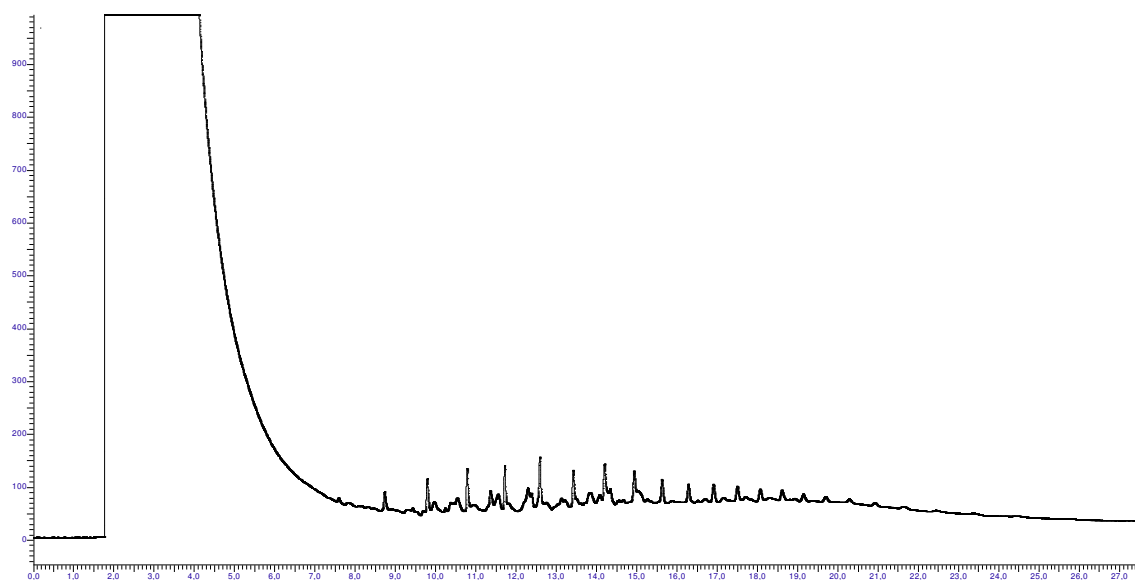
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	5456892,41	3,3343	7422,9225
		5456892,41		7422,9225

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 2. Concentración final

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 11:50:08
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 06/02/2017 17:44:01
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 02 06 R3 S2.rst
Sequence File : E:\2016\2017 02 06 R3 S2.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

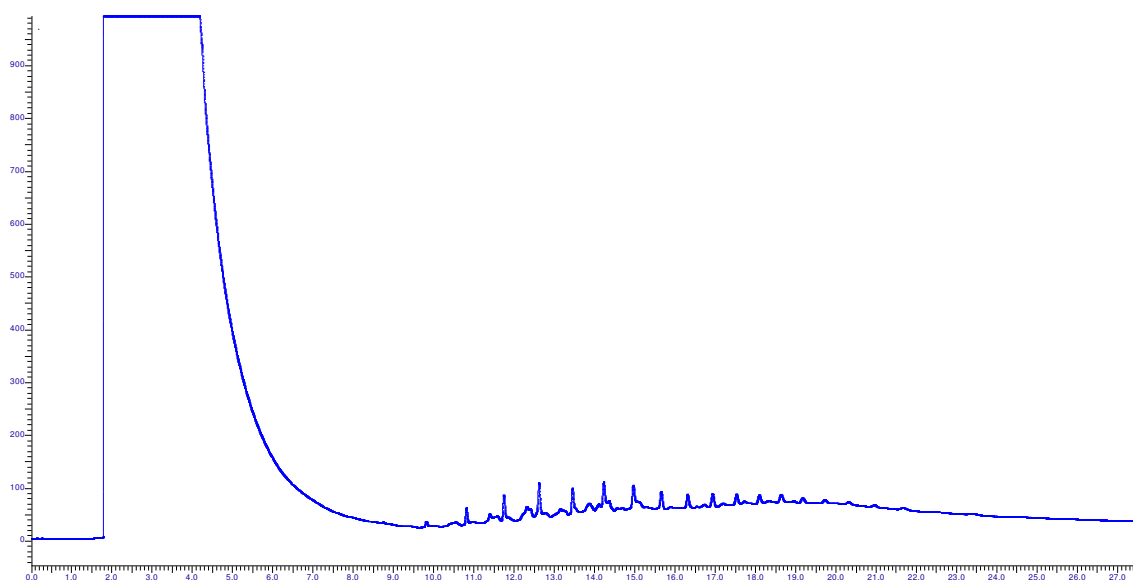
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	2813690,87	3,2553	3730,5595
		2813690,87		3730,5595

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 3. Concentración inicial

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 11:53:42
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 06/02/2017 12:02:47
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 02 06 B1.rst
Sequence File : E:\2016\2017 02 06 B1.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

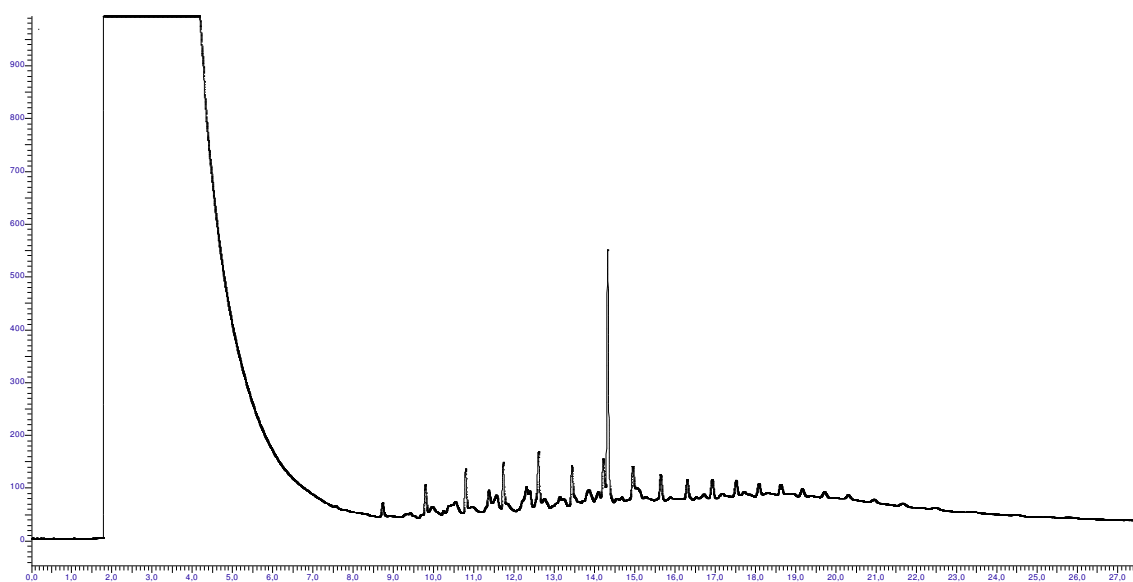
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	7208555,21	3,4449	9869,8697
		7208555,21		9869,8697

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 3. Concentración final

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 11:58:21
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 06/02/2017 13:52:33
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 02 06 R1 S1.rst
Sequence File : E:\2016\2017 02 06 R1 S1.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

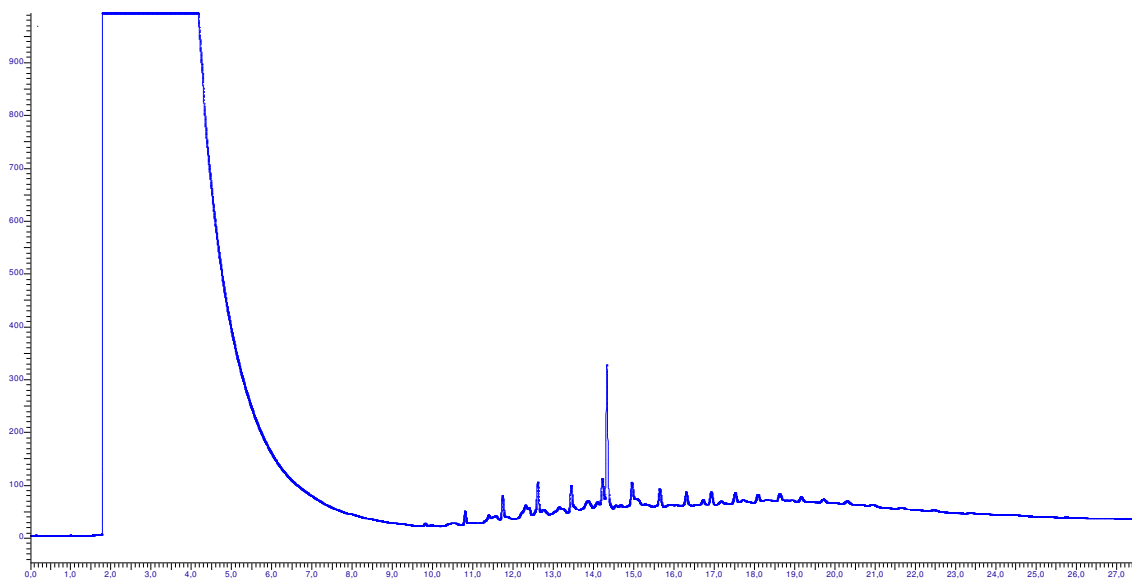
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	3426656,50	3,2581	4586,8285
		3426656,50		4586,8285

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÀN
ANALISTA



Muestra 4. Concentración inicial

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 12:08:14
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 06/02/2017 12:38:11
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 02 06 B2.rst
Sequence File : E:\2016\2017 02 06 B2.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

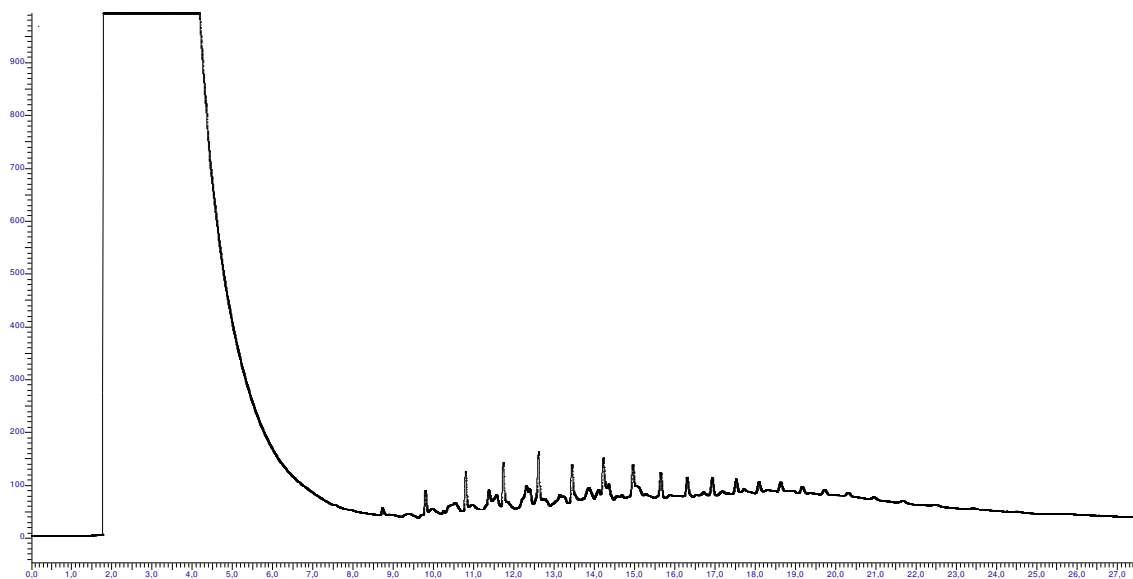
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	5024951,85	3,5860	6819,5325
		5024951,85		6819,5325

REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO

ALEXANDRA ALBÁN
ANALISTA



Muestra 4. Concentración final

Page 1 of 1

Software Version	: 6.3.1.0504	Date	: 02/06/2017 12:11:29
Sample Name	:	Data Acquisition Time	: 06/02/2017 15:16:04
Instrument Name	: CLARUS 400-FID	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: manager
Sample Amount	: 1,000000	Dilution Factor	: 1,000000
Cycle	: 1		

Result File : E:\2016\2017 02 06 R2 S3.rst
Sequence File : E:\2016\2017 02 06 R2 S3.seq

LABORATORIO DE MEDIO AMBIENTE ESPE DCTC

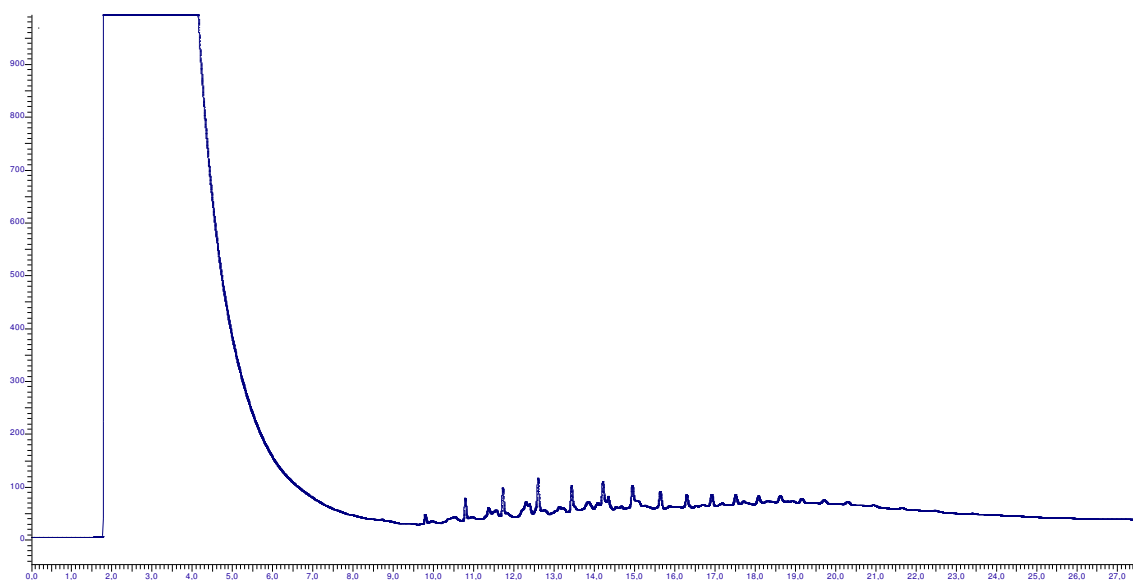
REPORTE DE ANALISIS DE PETROLEO
METODO DE ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GASES CON DETECTOR FID
COLUMNA CAPILAR ELITE 5 PERKIN ELMER

Peak #	Time [min]	Area [μV·s]	Area/Height [s]	TPHs ug/ml
	14,250	3330170,51	3,3024	4452,0445
		3330170,51		4452,0445


REALIZADO POR

ERIKA MURGUEITIO
JEFE DE LABORATORIO


ALEXANDRA ALBÀN
ANALISTA



Anexo 6. Informes de Resultados Laboratorio Lassa



LASA
LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano
Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS


SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 8
CÓDIGO: M8

INF.LASA 12-09-17-2489
ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11583-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	26,80	± 4,02	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


 DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio.
 Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA.
 Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio.

Pág. 1 de 1

Av. de la Prensa N53-113 y Gonzalo Gallo • Teléfonos: 2469-814 / 2269-012
 Juan Ignacio Pareja OE5-97 y Simón Cárdenas • Teléfono: 2290-815 • Celular: 099 9236 287
 e-mail: info@laboratoriolasa.com • web: www.laboratoriolasa.com • Quito - Ecuador



INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2488
ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 7
CÓDIGO: M7

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11582-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	35,50	\pm 5,33	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C

DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio.
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA.
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio.

Pág. 1 de 1



Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2487
ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 6
CÓDIGO: M6

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11581-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	26,40	± 3,96	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio

Pág. 1 de 1



LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano

Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2486

ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 5
CÓDIGO: M5

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11580-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	33,96	± 5,09	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio

Pág. 1 de 1

Av. de la Prensa N53-113 y Gonzalo Gallo • Teléfonos: 2469-814 / 2269-012
Juan Ignacio Pareja OE5-97 y Simón Cárdenas • Teléfono: 2290-815 • Celular: 099 9236 287
e-mail: info@laboratoriolasa.com • web: www.laboratoriolasa.com • Quito - Ecuador



LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano

Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2485

ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 4
CÓDIGO: M4

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11579-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	62,84	± 9,43	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio.
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA.
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio.

Pág. 1 de 1



LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano

Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2484

ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 3
CÓDIGO: M3

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11578-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	1,51	± 0,23	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


DR. MARCO GUJARDO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio

Pág. 1 de 1

Av. de la Prensa N53-113 y Gonzalo Gallo • Teléfonos: 2469- 814 / 2269-012
Juan Ignacio Pareja OE5-97 y Simón Cárdenas • Teléfono: 2290-815 • Celular: 099 9236 287
e-mail: info@laboratoriolasas.com • web: www.laboratoriolasas.com • Quito - Ecuador



LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano

Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2483

ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 2
CÓDIGO: M2

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11577-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	1,35	± 0,20	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio

Pág. 1 de 1

Av. de la Prensa N53-113 y Gonzalo Gallo • Teléfonos: 2469- 814 / 2269-012
Juan Ignacio Pareja OE5-97 y Simón Cárdenas • Teléfono: 2290-815 • Celular: 099 9236 287
e-mail: info@laboratoriolasa.com • web: www.laboratoriolasa.com • Quito - Ecuador



LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano

Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2482

ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 1
CÓDIGO: M1

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11576-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	9,32	± 1,40	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C

DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio

Pág. 1 de 1

Av. de la Prensa N53-113 y Gonzalo Gallo • Teléfonos: 2469- 814 / 2269-012
Juan Ignacio Pareja OE5-97 y Simón Cárdenas • Teléfono: 2290-815 • Celular: 099 9236 287
e-mail: info@laboratoriolasa.com • web: www.laboratoriolasa.com • Quito - Ecuador



LABORATORIO ANALÍTICO AMBIENTAL
AGUA - EFLUENTES INDUSTRIALES



Servicio de
Acreditación
Ecuatoriano

Acreditación N° OAE LE 1C 06-002
LABORATORIO DE ENSAYO

INFORME DE RESULTADOS

INF.LASA 12-09-17-2490

ORDEN DE TRABAJO No. 0033647-17

SOLICITADO POR: ESPE
DIRECCIÓN: AV. GENERAL RUMIÑAHUI S/N
TELÉFONO/FAX: 0939670171
TIPO DE MUESTRA: AGUA
PROCEDENCIA: LABORATORIO
IDENTIFICACIÓN: AGUA 9
CÓDIGO: M9

FECHA DE RECEPCIÓN: 04/09/2017
FECHA DE ANÁLISIS: 04/09-12/09/2017
FECHA DE ENTREGA: 12/09/2017
NÚMERO DE MUESTRAS: UNA (1)
MUESTREO POR: SOLICITANTE
CÓD. DE MUESTRA: 11584-17

REPORTE DE ANÁLISIS FÍSICO - QUÍMICO

ITEM	PARÁMETROS	UNIDADES	MUESTRA	INCERTIDUMBRE U (k=2)	MÉTODO DE ENSAYO
1	TPH	mg/l	94,20	± 14,13	PEE-LASA-FQ-40 EPA 8015 C


DR. MARCO GUJARRO
GERENTE DE LABORATORIO

LASA se responsabiliza exclusivamente de los análisis, el resultado se refiere únicamente a la muestra recibida en el laboratorio.
Las incertidumbres de los resultados para los ensayos se encuentran disponibles en los registros de Laboratorio LASA.
Prohibida su reproducción parcial o total por cualquier medio sin permiso por escrito del laboratorio.

Pág. 1 de 1

Av. de la Prensa N53-113 y Gonzalo Gallo • Teléfonos: 2469- 814 / 2269-012
Juan Ignacio Pareja OE5-97 y Simón Cárdenas • Teléfono: 2290-815 • Celular: 099 9236 287
e-mail: info@laboratoriolasa.com • web: www.laboratoriolasa.com • Quito - Ecuador

Anexo 7. Informes de Resultados Laboratorio Gruntec



REPORTE DE ANÁLISIS

Cliente: Erika Murgueltio

Atn:

Proyecto: Análisis de Suelos

Muestra Recibida: 04-abr-16

Tipo de Muestra: 1 Muestra de Suelo

Análisis Completado: 12-abr-16

Número reporte Gruntec: 1604034-S002

Rotulación Muestra:	SUELO # 2	Método Adaptado de Referencia / Método Interno
Fecha de Muestreo:	n.d	
No. Reporte Gruntec:	1604034-S002	
Parámetros Generales en Suelos:		
Humedad % ^(1,3)	<5	ASTM-4959-07 / MM-S-02
Parámetros Orgánicos en peso seco:		
Hidrocarburos Totales de petróleo (C8-C40) mg/kg ^(1,3)	757	EPA 8015 D / MM-S-23

Registros y Acreditaciones:

⁽¹⁾ Acreditación No. OAE LE 2C 05-008

⁽³⁾ Registro SA / MDMQ No. LEA-R-005

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación del SAE

n.d - No Determinado

INCERTIDUMBRE (U):

TPH suelo = 0.30; Humedad = 0.05

Cálculo: C +/- UxC en donde: C=valor medido; U=incertidumbre.

Ing. Isabel Estrella

Gerente de Operaciones

Nota 1: Estos análisis, opiniones y/o interpretaciones están basados en el material e información provistos por el cliente para quien se ha realizado este reporte en forma exclusiva y confidencial.

Nota 2: La toma de muestras fue realizada directamente por el cliente.

Nota 3: El cliente puede solicitar la fecha de análisis de los parámetros en caso de requerirlo.

Página 1 de 1

REPORTE DE ANÁLISIS

Cliente: Erika Murgueitio

Atn:

Proyecto: Análisis de Suelos

Muestra Recibida: 04-abr-16

Tipo de Muestra: 1 Muestra de Suelo

Análisis Completado: 12-abr-16

Número reporte Gruentec: 1604034-S001

Rotulación Muestra:	SUELO # 1	Método Adaptado de Referencia / Método Interno
Fecha de Muestreo:	n.d	
No. Reporte Gruentec:	1604034-S001	
Parámetros Generales en Suelos:		
Humedad % ^(1,3)	<5	ASTM-4959-07 / MM-S-02
Parámetros Orgánicos en peso seco:		
Hidrocarburos Totales de petróleo (C8-C40) mg/kg ^(1,3)	1284	EPA 8015 D / MM-S-23

Registros y Acreditaciones:
⁽¹⁾ Acreditación No. OAE LE 2C 05-008

⁽²⁾ Registro SA / MDMQ No. LEA-R-005

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación del SAE

n.d - No Determinado

INCERTIDUMBRE (U):

TPH suelo = 0.30; Humedad = 0.05

Cálculo: C +/- UxC en donde: C=valor medido; U= incertidumbre.



Ing. Isabel Estrella

Gerente de Operaciones

Nota 1: Estos análisis, opiniones y/o interpretaciones están basados en el material e información provistos por el cliente para quien se ha realizado este reporte en forma exclusiva y confidencial.

Nota 2: La toma de muestras fue realizada directamente por el cliente.

Nota 3: El cliente puede solicitar la fecha de análisis de los parámetros en caso de requerirlo.

REPORTE DE ANÁLISIS

Cliente: Erika Murgueitio

Atn:

Proyecto: Análisis de Suelos

Muestra Recibida: 04-abr-16

Tipo de Muestra: 1 Muestra de Suelo

Análisis Completado: 12-abr-16

Número reporte Gruentec: 1604034-S003

Rotulación Muestra:	SUELO # 3	Método Adaptado de Referencia / Método Interno
Fecha de Muestreo:	n.d	
No. Reporte Grüntec:	1604034-S003	
Parámetros Generales en Suelos:		
Humedad % ^(1,3)	5.4	ASTM-4959-07 / MM-S-02
Parámetros Orgánicos en peso seco:		
Hidrocarburos Totales de petróleo ^(1,3)	1430	EPA 8015 D / MM-S-23

Registros y Acreditaciones:
⁽¹⁾ Acreditación No. OAE LE 2C 05-008

⁽³⁾ Registro SA / MDMQ No. LEA-R-005

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación del SAE.

n.d - No Determinado

INCERTIDUMBRE (U):

TPH suelo = 0.30; Humedad = 0.05

Cálculo: C +/- UxC en donde: C=valor medido; U= incertidumbre.



Ing. Isabel Estrella

Gerente de Operaciones

Nota 1: Estos análisis, opiniones y/o interpretaciones están basados en el material e información provistos por el cliente para quien se ha realizado este reporte en forma exclusiva y confidencial.

Nota 2: La toma de muestras fue realizada directamente por el cliente.

Nota 3: El cliente puede solicitar la fecha de análisis de los parámetros en caso de requerirlo.

Anexo 8. Informes de Resultados Laboratorio Mecánica de Suelos y Ensayos Carrera

Ing.Civil UFA-ESPE



UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS-ESPE																																															
CARRERA DE INGENIERÍA CIVIL																																															
LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES																																															
			Proceso No.																																												
PESO ESPECÍFICO DE LOS GRANOS NORMA ASTM D 4892																																															
PROCEDENCIA DE LA MUESTRA:			SONDEO:																																												
SACHA, FRANCISCO DE ORELLANA																																															
PROFUNDIDAD DE LA MUESTRA :																																															
FECHA DE ENSAYO: Tuesday, May 8, 2018																																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th colspan="4">NÚMERO DEL PICNÓMETRO</th> </tr> <tr> <td style="width: 5%;">A</td> <td style="width: 65%;">PESO DEL PICNÓMETRO + MUESTRA SECA</td> <td style="width: 10%;">(g)</td> <td style="width: 20%;">287.50</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>PESO DEL PICNÓMETRO + MUESTRA SECA + AGUA DESTILADA</td> <td>(g)</td> <td>730.00</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 5%;">C</td> <td style="width: 65%;">PESO DEL PICNÓMETRO</td> <td style="width: 10%;">(g)</td> <td style="width: 20%;">146.50</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>PESO DEL PICNÓMETRO + AGUA DESTILADA</td> <td>(g)</td> <td>645.00</td> </tr> <tr> <td>E = A - C</td> <td>PESO DE LA MUESTRA SECA</td> <td>(g)</td> <td>149.98</td> </tr> <tr> <td>F = D - C</td> <td>VOLUMEN DEL FRASCO</td> <td>(cm³)</td> <td>499.49</td> </tr> <tr> <td>G = B - A</td> <td>VOLUMEN DEL FRASCO - VOLUMEN DE LOS GRANOS DE LA MUESTRA</td> <td>(cm³)</td> <td>442.50</td> </tr> <tr> <td>H = F - G</td> <td>VOLUMEN DE LOS GRANOS DE LA MUESTRA</td> <td>(cm³)</td> <td>56.99</td> </tr> <tr> <td>= E / H</td> <td>PESO ESPECÍFICO DE LOS GRANOS</td> <td>(g/cm³)</td> <td>2.632</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">MEDIA</td> <td></td> </tr> </table>				NÚMERO DEL PICNÓMETRO				A	PESO DEL PICNÓMETRO + MUESTRA SECA	(g)	287.50	B	PESO DEL PICNÓMETRO + MUESTRA SECA + AGUA DESTILADA	(g)	730.00	C	PESO DEL PICNÓMETRO	(g)	146.50	D	PESO DEL PICNÓMETRO + AGUA DESTILADA	(g)	645.00	E = A - C	PESO DE LA MUESTRA SECA	(g)	149.98	F = D - C	VOLUMEN DEL FRASCO	(cm³)	499.49	G = B - A	VOLUMEN DEL FRASCO - VOLUMEN DE LOS GRANOS DE LA MUESTRA	(cm³)	442.50	H = F - G	VOLUMEN DE LOS GRANOS DE LA MUESTRA	(cm³)	56.99	= E / H	PESO ESPECÍFICO DE LOS GRANOS	(g/cm³)	2.632	MEDIA			
NÚMERO DEL PICNÓMETRO																																															
A	PESO DEL PICNÓMETRO + MUESTRA SECA	(g)	287.50																																												
B	PESO DEL PICNÓMETRO + MUESTRA SECA + AGUA DESTILADA	(g)	730.00																																												
C	PESO DEL PICNÓMETRO	(g)	146.50																																												
D	PESO DEL PICNÓMETRO + AGUA DESTILADA	(g)	645.00																																												
E = A - C	PESO DE LA MUESTRA SECA	(g)	149.98																																												
F = D - C	VOLUMEN DEL FRASCO	(cm³)	499.49																																												
G = B - A	VOLUMEN DEL FRASCO - VOLUMEN DE LOS GRANOS DE LA MUESTRA	(cm³)	442.50																																												
H = F - G	VOLUMEN DE LOS GRANOS DE LA MUESTRA	(cm³)	56.99																																												
= E / H	PESO ESPECÍFICO DE LOS GRANOS	(g/cm³)	2.632																																												
MEDIA																																															
OBSERVACIONES: Temperatura : 20° C Densidad H2O: 0.99823 g/cm3																																															
ENSAYÓ:		CALCULÓ:	VERIFICÓ:																																												

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS- ESPE
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y LA CONSTRUCCIÓN
LABORATORIO ENSAYO DE MATERIALES
ENSAYOS DE CLASIFICACIÓN

PROYECTO	ERICA MURGUETTIO	Ensayo	ING. JUAN HARO
Localización:	SACHA, FRANCISCO DE ORELLANA	Reviso	ING. HUGO BONIFAZ
Sondeo:		Fecha	2018-05-08
Profundidad	metros		

Golpes	Capula	PC+SH	PC+SS	P Cap	Humedad
#	#	gr.	gr.	gr.	%

HUMEDAD NATURAL

	11A	220.00	201.10	119.00	23.02%
	26A	208.50	192.30	120.00	22.41%

LIMITE LIQUIDO

12	51A	144.80	137.90	121.10	41.07%
21	20A	139.80	133.60	117.50	38.51%
30	32A	146.00	139.20	121.00	37.36%

LIMITE PLÁSTICO

38		8.30	7.80	6.10	29.41%
99		9.00	8.50	6.60	26.32%
24		6.00	5.75	4.90	29.41%

GRANULOMETRÍA

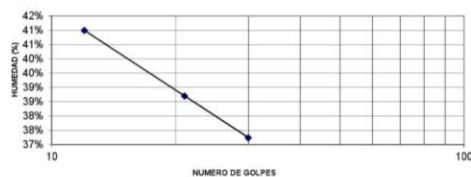
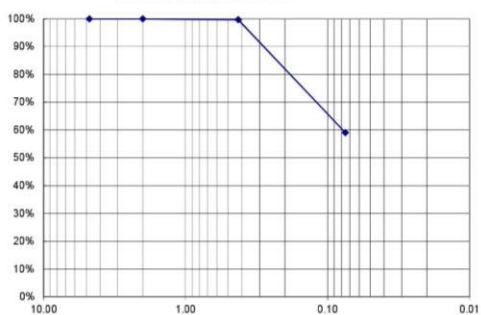
Tamiz	RETENIDO			PASA
#	Parcial	Total	%	%
3"				
2"				
1½"				
1"				
¾"				
½"				
3/8"				
Nº 4	0.0	0.0	0.0%	100%
Nº 10	0.0	0.0	0.0%	100%
Nº 40	0.4	0.4	0.4%	100%
Nº 200	46.8	47.2	40.9%	59%
Pasa Nº 200				

Total Humedo	141.6
Total Seco	115.4

PORCENTAJE DE GRAVA	0%
PORCENTAJE DE ARENA	41%
PORCENTAJE DE FINOS	59%

RESUMEN

Limite Liquido	38%
Limite Plastico	28%
Indice de Plasticidad	10%
Humedad Natural	23%
Clasificación SUCS	ML

LIMITE LIQUIDO**CURVA GRANULOMÉTRICA**

RESPONSABLE

ING. HUGO BONIFAZ



UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS-ESPE																																									
CARRERA DE INGENIERÍA CIVIL																																									
LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES (LEM-ESPE)																																									
		Proceso No.																																							
ENSAYO DE DENSIDAD DE CAMPO (PARAFINA)																																									
NORMA ASTM D 4531																																									
PROCEDENCIA DE LA MUESTRA:	SACHA, FRANCISCO DE ORELLANA	SONDEO:																																							
PROFUNDIDAD DE LA MUESTRA :																																									
FECHA DE ENSAYO:	Tuesday, May 8, 2018																																								
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>MUESTRA No.</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td>NÚMERO DEL ENSAYO</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">2</td> </tr> <tr> <td>PESO DEL SUELO (g)</td> <td style="text-align: center;">63.25</td> <td style="text-align: center;">82.61</td> </tr> <tr> <td>PESO DEL SUELO + PARAFINA (g)</td> <td style="text-align: center;">71.14</td> <td style="text-align: center;">93.95</td> </tr> <tr> <td>PESO DEL SUELO + PARAFINA (SUMERGIDO EN AGUA) (g)</td> <td style="text-align: center;">25.46</td> <td style="text-align: center;">33.58</td> </tr> <tr> <td>VOLUMEN DEL SUELO + PARAFINA (cm³)</td> <td style="text-align: center;">45.68</td> <td style="text-align: center;">60.37</td> </tr> <tr> <td>PESO DE LA PARAFINA (g)</td> <td style="text-align: center;">7.89</td> <td style="text-align: center;">11.34</td> </tr> <tr> <td>DENSIDAD DE LA PARAFINA (g/cm³)</td> <td style="text-align: center;">0.86</td> <td style="text-align: center;">0.86</td> </tr> <tr> <td>VOLUMEN DE LA PARAFINA (cm³)</td> <td style="text-align: center;">9.17</td> <td style="text-align: center;">13.19</td> </tr> <tr> <td>VOLUMEN DE LA MUESTRA (cm³)</td> <td style="text-align: center;">36.51</td> <td style="text-align: center;">47.18</td> </tr> <tr> <td>DENSIDAD HÚMEDA (g/cm³)</td> <td style="text-align: center;">1.733</td> <td style="text-align: center;">1.751</td> </tr> <tr> <td>CONTENIDO DE HUMEDAD (%)</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">23%</td> </tr> <tr> <td>DENSIDAD SECA (g/cm³)</td> <td style="text-align: center;">1.409</td> <td style="text-align: center;">1.423</td> </tr> </table> <p>OBSERVACIONES:</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>			MUESTRA No.			NÚMERO DEL ENSAYO	1	2	PESO DEL SUELO (g)	63.25	82.61	PESO DEL SUELO + PARAFINA (g)	71.14	93.95	PESO DEL SUELO + PARAFINA (SUMERGIDO EN AGUA) (g)	25.46	33.58	VOLUMEN DEL SUELO + PARAFINA (cm³)	45.68	60.37	PESO DE LA PARAFINA (g)	7.89	11.34	DENSIDAD DE LA PARAFINA (g/cm³)	0.86	0.86	VOLUMEN DE LA PARAFINA (cm³)	9.17	13.19	VOLUMEN DE LA MUESTRA (cm³)	36.51	47.18	DENSIDAD HÚMEDA (g/cm³)	1.733	1.751	CONTENIDO DE HUMEDAD (%)	23%		DENSIDAD SECA (g/cm³)	1.409	1.423
MUESTRA No.																																									
NÚMERO DEL ENSAYO	1	2																																							
PESO DEL SUELO (g)	63.25	82.61																																							
PESO DEL SUELO + PARAFINA (g)	71.14	93.95																																							
PESO DEL SUELO + PARAFINA (SUMERGIDO EN AGUA) (g)	25.46	33.58																																							
VOLUMEN DEL SUELO + PARAFINA (cm³)	45.68	60.37																																							
PESO DE LA PARAFINA (g)	7.89	11.34																																							
DENSIDAD DE LA PARAFINA (g/cm³)	0.86	0.86																																							
VOLUMEN DE LA PARAFINA (cm³)	9.17	13.19																																							
VOLUMEN DE LA MUESTRA (cm³)	36.51	47.18																																							
DENSIDAD HÚMEDA (g/cm³)	1.733	1.751																																							
CONTENIDO DE HUMEDAD (%)	23%																																								
DENSIDAD SECA (g/cm³)	1.409	1.423																																							
ENSAYÓ:	CALCULÓ:	VERIFICÓ:																																							